Über die Zersetzung von Eisenhochofenschlacken

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin

Von
Günther Naumann
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1938.
Tag der Promotion: 20. August 1939.

N 53

Referenten: Prof. Dr. Kuron.
Prof. Dr. Thiessen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus
Bodenkunde und Pflanzenernährung, 15. Band, Heft 1/2, 1939.
Verlag Chemie, Berlin W 35.

Druck von G. Reichardt, Groitzsch (Bez. Leipzig).

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5
Zersetzungsversuche unter Gleichgewichtsbedingungen 7
I. Die Zersetzung mit kohlensäurefreiem Wasser 7
a) Die Abhängigkeit von der Zeit 7
b) Der Einfluß der Temperatur 14
c) Das Verhältnis Schlacke zu Wasser 15
d) Die Korngröße 17
II. Die Zersetzung mit Kohlensäure 19
Der Abbau durch Elektrodialyse 27
I. Die Apparatur 27
II. Der Abbau mit reinem Wasser 30
III. Der Abbau mit Kohlensäure 33
IV. Physikalische und chemische Vorgänge in den Kammern . . . 35
V. Der Einfluß von Zeit, Temperatur, Stromstärke und Einwaage . 40
Kristallographische Untersuchungen 42
Die Untersuchung der Rückstände 44
I. Farbveränderungen 44
II. Das spezifische Gewicht 44
III. Das hygroskopische Wasser 46
IV. Der CO_2-Gehalt 47
V. Der Glühverlust und das chemisch gebundene Wasser . . . 47
VI. Die Zersetzung eines Rückstandes 48
VII. Die Löslichkeit von SiO_2 und Al_2O_3 in Kalilauge 48
VIII. Röntgenographische Untersuchungen 49
Allgemeine Auswertungen 51
Schlußbetrachtung 54
Zusammenfassung 55
Schrifttumsübersicht 56

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550804_0190

Über die Zersetzung von Eisenhochofenschlacken[1]).

Von **Günther Naumann.**

Aus dem Institut für Bodenkunde der Universität Berlin.

Eingegangen: 23. Februar 1939.

Einleitung.

Die Hochofenschlacken, die als Nebenerzeugnis der Eisenhüttenindustrie trotz steigender Verwendung im Bauwesen noch immer zu einem erheblichen Prozentsatze auf die Halde wandern (1), sind seit einiger Zeit Gegenstand zahlreicher agrikulturchemischer Untersuchungen, die in Form von Feld- und Topfversuchen die Eignung derselben als Kalkdünger prüfen.

Schon während des Krieges bearbeitete der Amerikaner Ames (2) die Frage einer landwirtschaftlichen Verwendbarkeit der Hochofenschlacke, weitere Untersuchungen folgten durch seine Landsleute Schollenberger (3), White (4) und Crane (5). In Deutschland war es zuerst Kappen (6), welcher auf diesem Gebiet eingehende Untersuchungen anstellte. Auch der Holländer Hudig (7), welcher über zahlreiche Felddüngeversuche berichtet, ist in diesem Zusammenhang zu nennen. Die einzelnen Arbeiten zeigen, daß die Schlacke zwar zeitlich hinter dem Neutralisationsvermögen des sonst allgemein angewandten Branntkalkes zurückbleibt, ihn jedoch in der Ertragssteigerung stets erreicht oder sogar übertrifft. Diese Steigerung dürfte nicht allein durch die Neutralisation der Bodensäure erreicht werden, sondern wie La Rotonda (8) an Hand von Topfversuchen fand, auch durch die Bildung kolloider Kieselsäure und deren Einfluß auf die Pflanze. Ferner trägt eine vorteilhafte bodenbiologische Wirksamkeit durch Förderung des nützlichen Bakterienlebens, die von Strünck (9) in seinen Arbeiten feststellt, außerdem eine physikalische Bodenverbesserung — untersucht von Wagner (10), — insbesondere eine Steigerung der Wasserkapazität und Erhöhung der Quellbarkeit zu einer günstigen Beurteilung der Düngewirkung bei. Schließlich dürfte auch die Einwirkung anderer Schlackenbestandteile wie Magnesium, Mangan und Phosphor auf den Pflanzenwuchs zu den Vorteilen dieser Düngung beitragen.

Trotz dieser großen Zahl von Untersuchungen über Kalkdüngerschlacken und ihren Einfluß auf die Ernteerträge ist doch noch wenig über die Ursachen ihrer Wirksamkeit und der Umsetzungen der Schlackensilikate im Boden bekannt.

Es soll daher der Zweck der vorliegenden Arbeit sein, von der rein chemischen Seite einen Beitrag zur Klärung dieser Fragen zu liefern. Unter definierten physikalisch-chemischen Bedingungen soll an Hand von Laboratoriumsversuchen die Zersetzung der Hochofenschlacken beobachtet und die Veränderung der Substanzen in chemischer, physikalischer und kristallographischer Beziehung festgestellt werden.

Zur Untersuchung standen Schlackenproben verschiedener deutscher Hochofenwerke zur Verfügung.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über das vorliegende Material. Die Gefügebeschaffenheit, also auch die Kristallbildung, ist vornehmlich von der Art und Geschwindigkeit der Abkühlung der flüsssigen

[1]) Diss. D. 97, Univ. Berlin, 1939.

Tabelle 1.

Herkunft und Gefügebeschaffenheit der einzelnen Schlacken.

Lab.-Nr.	Herkunft	Gefügebeschaffenheit
1	Hochofenwerk Lübeck	Granuliert
2	Hüttenwerk Bobrek (Oberschlesien)	Zerrieselt
3	Ilseder Hütte, Peine (Hannover)	Stückschlacke
4	Friedrich-Alfred-Hütte, Rheinhausen	„
5	„ „	„
6	„ „	Zerrieselt
7	„ „	Stückschlacke
8	„ „	„
9	Maximilianshütte, Unterwellenborn (Thür.)	Granuliert
10	„ „ „	„
11	Eschweiler Bergwerksverein, Eschweileraue	Zerrieselt
12	Duisburger Kupferhütte	„
13	Burbacher Hütte, Saarbrücken	Stückschlacke

Schlacken, erst in zweiter Linie von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Sie dient daher als erstes Unterscheidungsmerkmal der Schlacken.

Tabelle 2.

Die chemische Zusammensetzung der Schlackenproben.

Lab.-Nr.	SiO_2	Al_2O_3	FeO	TiO_2	MnO	CaO	MgO	S	CaS	SO_3	P_2O_5	Glühverlust	Alkalien
1	35,12	8,95	0,99		0,48	48,51	2,71	1,45		0,16		1,60	
2	31,5	10,5	0,45	0,30	0,15	44,8	7,5	1,95[4])	3,47	1,03	Spuren		
3	33,04	11,16	0,38		4,04	44,15	3,95	2,21			0,46		
4	34,6	8,11	0,98		2,22	47,1	5,28	2,02			0,023		
5	37,6	9,13	2,19		0,87	42,5	4,35	2,04			0,039		
6	31,7	11,59	Spuren		0,26	52,9	2,3	2,39			0,011		
7	34,3	11,07	1,55		2,58	42,6	5,8	2,01			0,21		
8	32,9	10,93	1,68		2,01	45,5	4,5	1,94			0,21		
9	30,6	13,50	0,90[1])		1,32[2])	42,0	8,6	0,80			0,10[3])		1,00
10	27,86	14,82	0,56[1])		0,22[2])	43,9	10,17	1,13			0,01[3])		1,00
11	30,5	17,0	0,6		0,35	45,0	3,25		3,4		0,2		
12	33,0	13,5	2,4		0,5	44,0	1,9	2,3					
13	33,25	17,24	1,17[1])		1,35[2])	40,76	5,84	0,69			0,09[3])		

[1]) Fe, [2]) Mn, [3]) P, [4]) Gesamtschwefel.

Nach den Angaben der einzelnen Hütten ist in Tabelle 2 die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Proben zusammengestellt. Bei näherer Betrachtung sieht man, daß der Prozentsatz der einzelnen Verbindungen teilweise stark schwankt, vor allem aber zeigt die Tabelle, daß der Kalk hier eine besondere Rolle spielt. Er ist der Hauptträger der basischen Eigenschaften und nimmt mengenmäßig am stärksten an der Zersetzung teil. Als Maßstab für diese kann daher in erster Linie die Abspaltung des Kalkes aus dem Silikatkomplex dienen. Dabei ist zu beachten, daß es sich beim Zerfall derartiger Substanzen nicht um Lösungsvorgänge wie etwa bei schwer löslichen stabilen Salzen handelt, bei denen sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Lösung und

Bodenkörper einstellt, der durch das Löslichkeitsprodukt des Stoffes bestimmt ist. Vielmehr neigen diese Schlacken, die hohe Bildungstemperaturen haben und in Berührung mit Wasser instabil sind, zum Zerfall unter teilweiser Abspaltung löslicher Bestandteile. Eigentliche Gleichgewichte können hier nicht auftreten, nur scheinbare, die durch die Langsamkeit der sich abspielenden Umsetzungen bedingt sind.

Zersetzungsversuche unter Gleichgewichtsbedingungen.

Die Zersetzung mit kohlensäurefreiem Wasser.

Um die Einwirkung des Wassers auf die Schlacken kennen zu lernen, wurden zunächst sämtliche 13 Proben der Behandlung mit kohlensäurefreiem Wasser unterworfen. Diese Versuche wurden nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt.

Im ersten Falle wurde die Substanz in einem Rundkolben mit ausgekochtem Wasser gerührt. Durch einen Gummistopfen, der den Kolben verschließt, führt ein Rührer mit Quecksilberdichtung, ferner zwei Röhrchen, durch welche ein kohlensäurefreier Luftstrom gesaugt wird, bis alle CO_2-haltige Luft verdrängt ist. Das Einleitungsrohr endigt kurz über der Flüssigkeitsoberfläche, so daß der Luftstrom nur übergeleitet wird. Als zweites Verfahren fand die Behandlung im Schüttelapparat Anwendung. Hierbei wurde die Substanz in verschlossenen Flaschen mit dem Lösungsmittel durchmischt und geschüttelt. Am Schluß eines jeden Versuches wurden die Suspensionen zentrifugiert, und aliquote Mengen der klaren Lösung dienten für die einzelnen Bestimmungen.

Die Schüttelmethode bietet die Möglichkeit für Serienversuche in kurzer Zeit, die erstere, welche im folgenden mit „Ausrührversuch" bezeichnet ist, hat dagegen den Vorzug, daß sie auch bei verschiedenen Temperaturen Anwendung finden kann; außerdem ist sie, wie später gezeigt wird, für Zersetzungen mit Kohlensäure besonders geeignet. Bestimmt man den Kalkgehalt der wäßrigen Lösungen, so liefern, wie Tabelle 3 zeigt, beide Verfahren übereinstimmende Werte.

Tabelle 3.

Kalklöslichkeit bei Zersetzung von Substanz 3 mit kohlensäurefreiem Wasser nach der Ausrühr- und Schüttelmethode, gemessen in Milliäquiv. CaO/g Substanz. (Temperatur: 19°; Verhältnis = 1 g/1000 ccm.)

Versuchszeit Stunden	Ausrührversuch Milliäquiv.	Schüttelversuch Milliäquiv.
1	0,97	0,95
4	1,21	1,21
8	1,34	1,38

Die Abhängigkeit von der Zeit.

Um die Schlackenzersetzung bei verschiedenen Zeiten, aber unter sonst einheitlichen Bedingungen verfolgen zu können, mußten die übrigen physikalischen Größen festgelegt werden. Es wurde bei einer Temperatur von 19° mit einer Korngröße von $< 0{,}2$ mm und einem Verhältnis von 1 g Schlacke auf 1000 ccm Wasser gearbeitet. Die Berechtigung dieser strengen

Definition werden spätere Versuche zeigen. Das Verhältnis von Schlacke zu Wasser mußte gering gewählt werden, damit sich sämtliches in der Schlacke enthaltene Kalziumoxyd theoretisch in der betreffenden Wassermenge lösen konnte.

Die Löslichkeit von Kalziumoxyd in Wasser ist aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4.
Löslichkeit v. Kalziumoxyd in 100 ccm Wasser [nach Maben (Chem. Kal. 1927)].

t	g CaO
10°	0,129
20°	0,126
30°	0,116
40°	0,107
50°	0,098

Da die Kalziumoxydgehalte der vorliegenden Proben bis zu 53% gehen, dürfte ein Verhältnis von 2,3 g Schlacke auf 1000 ccm Wasser nicht überschritten werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurde das oben genannte von 1 g auf 1000 ccm gewählt.

Die Tabellen 5 bis 17 geben eine Übersicht über die Zersetzlichkeit der einzelnen Substanzen mit kohlensäurefreiem Wasser.

Tab. 5—17, Abb. 1—13:
Kalklöslichkeit der Schlacken bei Zersetzung mit kohlensäurefreiem Wasser, bezogen auf 1 g Substanz.

—×———×— Kalklöslichkeit
·····+·····+····· Basizität.

Tabelle 5. Substanz 1.

Std.	CaO		Basizität
	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.
1	0,78	4,51	0,66
2	0,83	4,80	0,77
4	1,01	5,84	0,91
6	1,10	6,36	0,95
8	1,17	6,76	1,03

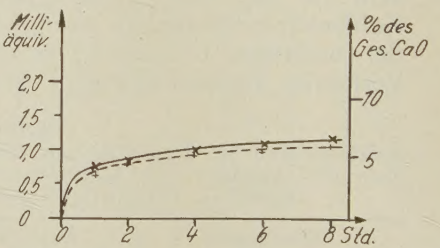

Abb. 1.

Tabelle 6. Substanz 2.

Std.	CaO		Basizität
	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.
1	0,97	6,06	0,70
2	1,14	7,12	0,81
4	1,26	7,87	0,95
6	1,30	8,11	0,99
8	1,40	8,74	1,05

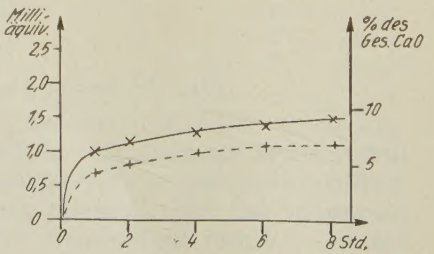

Abb. 2.

Tabelle 7. Substanz 3.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	0,95	6,05	0,82
2	1,05	6,66	0,87
4	1,21	7,68	1,10
6	1,32	8,39	1,21
8	1,38	8,86	1,24

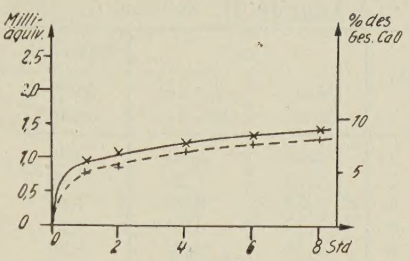

Abb. 3.

Tabelle 8. Substanz 4.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	1,19	7,06	0,96
2	1,23	7,30	1,16
4	1,42	8,46	1,31
6	1,45	8,61	1,34
8	1,54	9,17	1,39

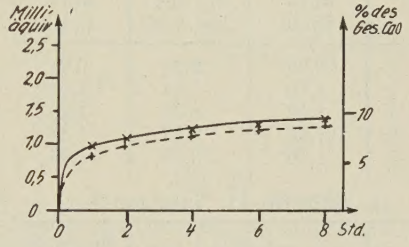

Abb. 4.

Tabelle 9. Substanz 5.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	1,32	8,71	1,08
2	1,34	8,84	1,24
4	1,46	9,63	1,36
6	1,53	10,09	1,39
8	1,68	11,09	1,40

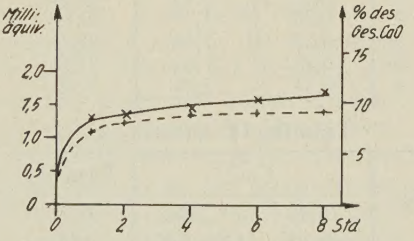

Abb. 5.

Tabelle 10. Substanz 6.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	2,34	12,41	2,27
2	2,45	12,97	2,53
4	2,75	14,53	2,62
6	2,92	15,46	2,74
8	3,09	16,37	2,83

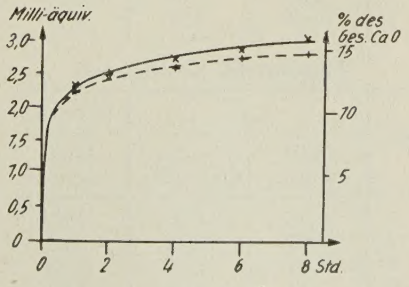

Abb. 6.

Tabelle 11. Substanz 7.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	0,97	6,40	0,86
2	1,10	7,25	0,98
4	1,23	8,06	1,13
6	1,33	8,73	1,21
8	1,38	9,09	1,30

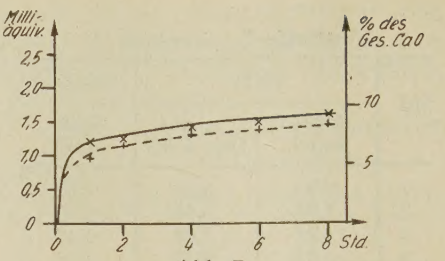

Abb. 7.

Tabelle 12. Substanz 8.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	0,99	6,24	0,91
2	1,16	7,14	1,04
4	1,42	8,72	1,28
6	1,48	9,12	1,38
8	1,66	10,18	1,44

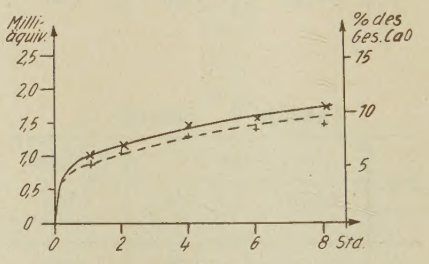

Abb. 8.

Tabelle 13. Substanz 9.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	0,18	1,19	0,16
2	0,20	1,32	0,19
4	0,22	1,44	0,22
6	0,28	1,85	0,24
8	0,34	2,24	0,40

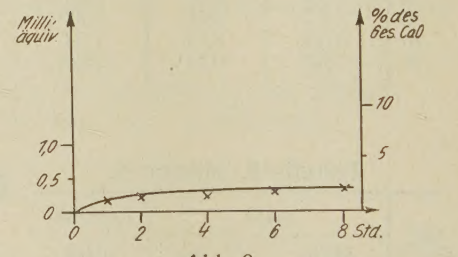

Abb. 9.

Tabelle 14. Substanz 10.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	0,40	2,56	0,28
2	0,43	2,75	0,32
4	0,47	3,00	0,37
6	0,60	3,84	0,50
8	0,77	4,92	0,72

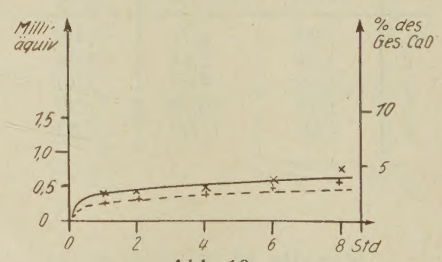

Abb. 10.

Tabelle 15. Substanz 11.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	0,78	4,86	0,64
2	0,95	5,92	0,82
4	1,21	7,54	1,06
6	1,32	8,23	1,08
8	1,41	8,79	1,15

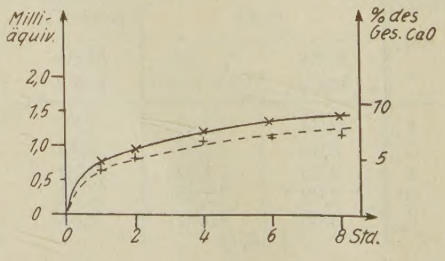

Abb. 11.

Tabelle 16. Substanz 12.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	2,30	14,64	1,98
2	2,44	15,56	2,18
4	2,48	15,81	2,34
6	2,73	17,42	2,39
8	2,63	16,76	2,41

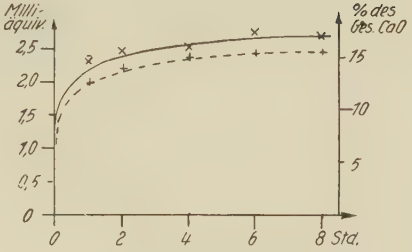

Abb. 12.

Tabelle 17. Substanz 13.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	0,72	4,95	0,62
2	0,84	5,78	0,69
4	0,98	6,74	0,83
6	1,01	6,95	0,85
8	1,10	7,57	0,89

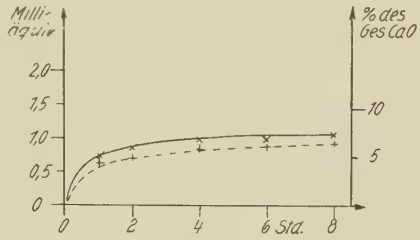

Abb. 13.

Die Beträge für die Kalklöslichkeit in verschiedenen Zeiten sind als Milliäquivalente je g Schlacke bzw. als Prozente des Gesamtkalkes aufgeführt, ferner die mit n/100 Salzsäure gegen Methylrot titrierten Basizitätswerte der wäßrigen Lösungen.

Aus Gründen der Anschaulichkeit wurde die Zersetzung auch graphisch dargestellt. In den Abbildungen 1 bis 13 sind die oben genannten Werte in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

Es zeigt sich also, daß die Zersetzungskurven für die einzelnen Substanzen einen verschiedenen Verlauf nehmen. Sie können daher recht gut zur Charakterisierung der einzelnen Schlacken beitragen. Ferner hat die Kurve offenbar einen parabelähnlichen Verlauf, und es liegt die Vermutung nahe, daß eine logarithmische Funktion vorliegt. Diese ist vorhanden, wenn bei graphischer Darstellung der logarithmischen Werte die Zersetzungskurve eine gerade Linie bildet. In den Abbildungen 14—26 sind die Werte der Tabellen 4—16 in logarithmischem Maßstabe aufgetragen.

Tatsächlich verlaufen die Kurven geradlinig, abgesehen von kleinen Schwankungen, die jedoch im allgemeinen innerhalb der analytischen Fehlergrenzen bleiben. Lediglich die granulierten Schlacken 9 und 10 zeigen hier größere Unregelmäßigkeiten. Jedoch sind hier die gelösten Kalkmengen so gering, daß die Unterschiede bei den einzelnen Versuchszeiten in keinem Verhältnis zu den analytischen Fehlergrenzen stehen. Die späteren Versuche mit Kohlensäure werden die schon hier angenommene logarithmische Funktion auch für die Substanzen 9 und 10 bestätigen. Die Zersetzung läßt sich am besten nach den Werten der Einstundenversuche nach dem Anstieg der Geraden, gemessen am Tangens des Winkels α (Abb. 14), welcher der Zersetzungsintensität umgekehrt proportional ist, beurteilen.

Abb. 14—26. Kalklöslichkeit der Schlacken bei Zersetzung mit kohlensäurefreiem Wasser, dargestellt in logarithmischem Maßstabe.

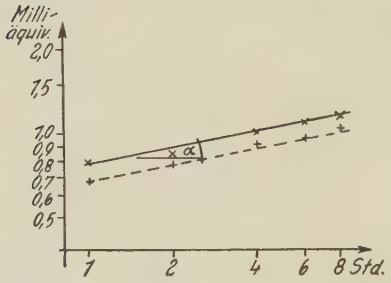

Abb. 14.

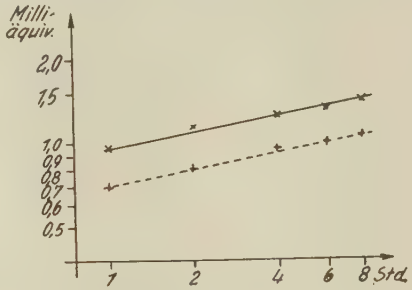

Abb. 15.

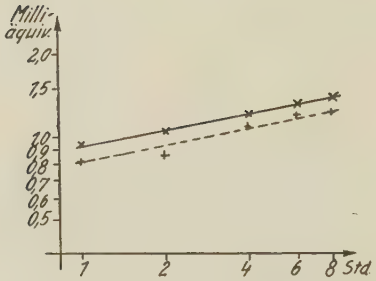

Abb. 16.

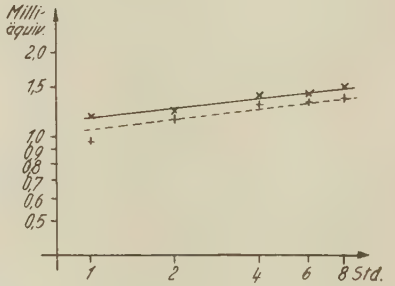

Abb. 17.

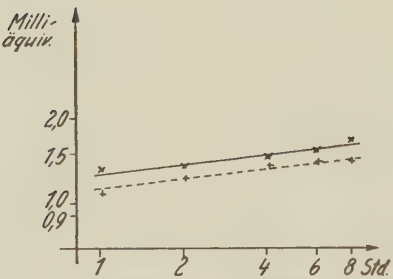

Abb. 18.

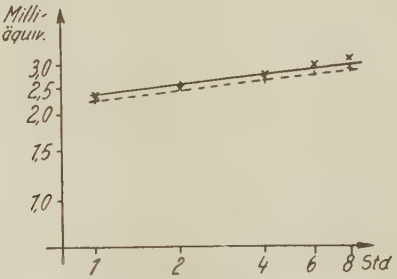

Abb. 19.

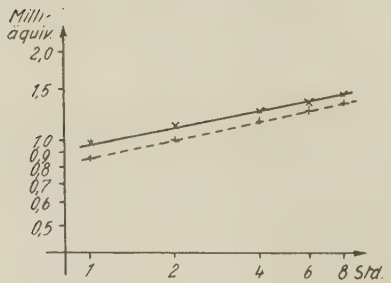

Abb. 20.

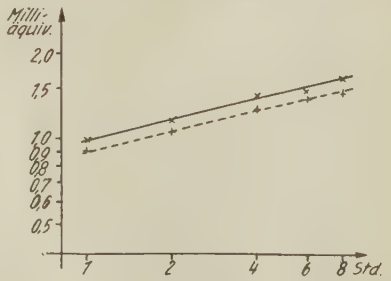

Abb. 21.

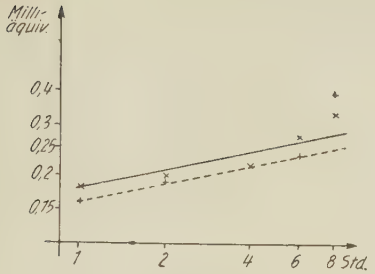

Abb. 22.

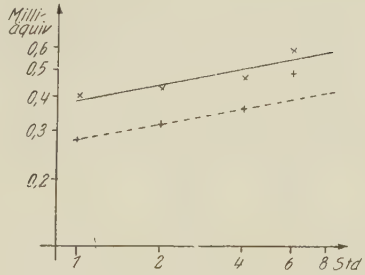

Abb. 23.

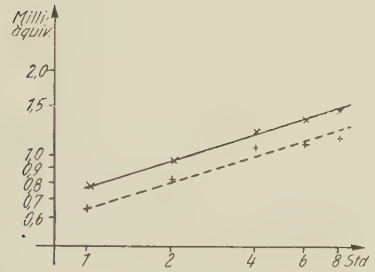

Abb. 24.

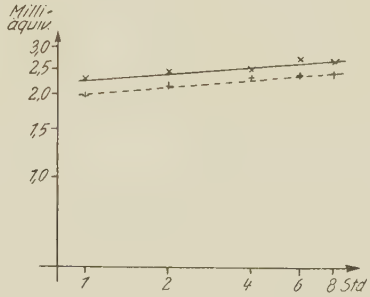

Abb. 25.

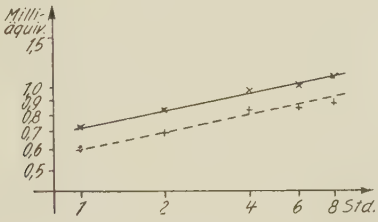

Abb. 26.

Nach der allgemeinen Form einer Exponentialfunktion

$$p = a \cdot q^n$$

kann man für jede Substanz eine Gleichung aufstellen. Denn logarithmiert heißt der obige Ausdruck

$$\log p = \log a + n \cdot \log q,$$

und setzt man für p den Zersetzungsgrad Z, für a den Wert der einstündigen Zersetzung z_1, für q die Versuchszeit t ein, so erhält man

$$\log Z = \log z_1 + n \cdot \log t,$$

wobei n gleich dem $tg\alpha$-Wert ist.

Diese Beziehung gilt für jede der im logarithmischen Maßstabe erhaltenen Geraden, und die allgemeine Gleichung für die Zersetzung lautet

$$Z = z_1 \cdot t^n.$$

In Tabelle 18 sind die Werte der einstündigen Versuche, diesmal nach der Kurve korrigiert, ferner die gemessenen Beträge für $n = tg\alpha$ und die Zersetzungsgleichungen der einzelnen Schlacken zusammengestellt.

Tabelle 18.

Aufstellung von Gleichungen für die Zersetzungskurven.

Substanz	z_1	n	$Z = z_1 \cdot t^n$
1	0,78	0,20	$Z = 0{,}78 \cdot t^{0{,}20}$
2	0,97	0,19	$Z = 0{,}97 \cdot t^{0{,}19}$
3	0,92	0,20	$Z = 0{,}92 \cdot t^{0{,}20}$
4	1,17	0,12	$Z = 1{,}17 \cdot t^{0{,}12}$
5	1,27	0,12	$Z = 1{,}27 \cdot t^{0{,}12}$
6	2,34	0,11	$Z = 2{,}34 \cdot t^{0{,}11}$
7	0,95	0,19	$Z = 0{,}95 \cdot t^{0{,}19}$
8	0,98	0,25	$Z = 0{,}98 \cdot t^{0{,}25}$
9	0,18	0,22	$Z = 0{,}18 \cdot t^{0{,}22}$
10	0,39	0,20	$Z = 0{,}39 \cdot t^{0{,}20}$
11	0,78	0,31	$Z = 0{,}78 \cdot t^{0{,}31}$
12	2,25	0,08	$Z = 2{,}25 \cdot t^{0{,}08}$
13	0,72	0,21	$Z = 0{,}72 \cdot t^{0{,}21}$

Der Einfluß der Temperatur.

Neben der Zeit ist es die Temperatur, welche einen nicht unbeträchtlichen Einfluß vor allem auf die Zersetzungsintensität, weniger auf die absolute Kalklöslichkeit besitzt. Mit Substanz 3 wurden Temperaturversuche bei 1°, 19° und 100° C mit verschiedenen Versuchszeiten angestellt.

Die Zersetzungen bei 1° und 19° wurden durch Ausrühren im Wasserbade, diejenigen bei 100° durch Kochen am Rückflußkühler und sofortige Filtration der Lösung durch eine heizbare Filternutsche ausgeführt.

Tabelle 19.

Kalklöslichkeit der Schlacke 3 bei verschiedenen Temperaturen.

Std.	1° C			19° C			100° C		
	CaO		Basizität	CaO		Basizität	CaO		Basizität
	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.
½	—	—	—	—	—	—	1,27	8,08	1,14
1	0,46	2,89	0,34	0,97	6,18	0,82	1,39	8,80	1,33
2	0,67	4,26	0,52	1,05	6,66	0,87	1,45	9,20	1,34
4	0,87	5,52	0,63	1,21	7,68	1,10	1,52	9,64	1,48

Die Tabelle 19 zeigt den zeitlichen Zersetzungsverlauf bei den einzelnen Temperaturen. Die graphische Darstellung (Abb. 27), vor allem diejenige der logarithmischen Werte (Abb. 28) zeigt deutlich die Unterschiede im Kurvenanstieg, welcher der Zersetzungsintensität umgekehrt proportional ist. Andererseits läßt sich auf Grund der Ergebnisse von Tabelle 18 auch die direkte Temperaturabhängigkeit der Zersetzung betrachten, wie es in Abb. 29 geschehen ist. Aus Gründen der besseren Anschaulichkeit wurden hier ebenso wie in Abbildung 27 nur die gelösten Kalkmengen aufgezeichnet. Schließlich bringt Tabelle 20 noch die Zersetzungsgleichungen für die Temperaturversuche.

Tabelle 20.

Zersetzungsgleichungen für verschiedene Temperaturen. (Substanz 3).

Temperatur	z_1	n	$Z = z_1 \cdot t^n$
1° C	0,46	0,43	$Z = 0{,}46 \cdot t^{0{,}43}$
19° C	0,97	0,20	$Z = 0{,}97 \cdot t^{0{,}20}$
100° C	1,39	0,09	$Z = 1{,}39 \cdot t^{0{,}09}$

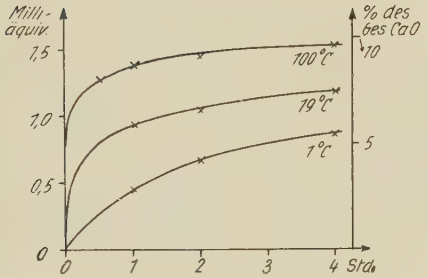

Abb. 27. Kalklöslichkeit der Schlacke 3 bei verschiedenen Temperaturen, in natürlichem Maßstabe.

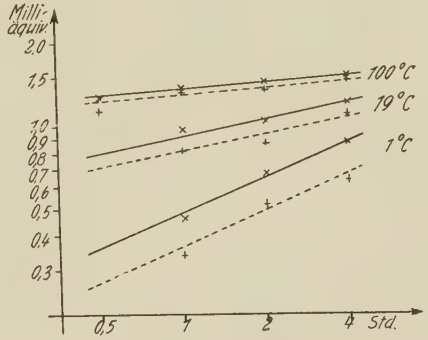

Abb. 28. Kalklöslichkeit der Schlacke 3 bei verschiedenen Temperaturen, in logarithmischem Maßstabe.

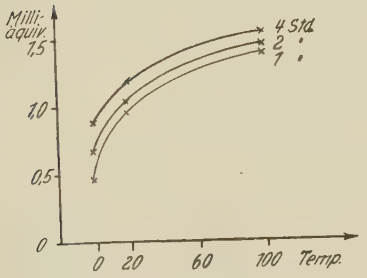

Abb. 29.
Temperaturabhängigkeit der Zersetzung (Substanz 3).

Das Verhältnis Schlacke zu Wasser.

Die bisherigen Versuche fanden bei gleichbleibendem Verhältnis Schlacke : Wasser statt. In einer Versuchsreihe mit Substanz 3 wurde nunmehr die Abhängigkeit der Kalklöslichkeit vom Verhältnis Schlacke : Wasser beobachtet.

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse von Lösungsversuchen mit verschiedenen Mengen Schlacke in 1000 ccm kohlensäurefreiem Wasser bei einer Versuchszeit von 96 Stunden, einer Temperatur von 19° und einer Korngröße von $< 0{,}2$ mm zusammengestellt.

Die einzelnen Spalten zeigen, daß die gelösten Kalkmengen nicht im selben Maße ansteigen wie die Einwaagen, auf 1 g Substanz bezogen oder als Prozente berechnet, also mit steigendem Verhältnis Schlacke : Wasser abnehmen, was ein Beweis ist, daß hier kein einfacher Lösungsvorgang vorliegt.

Tabelle 21.

Kalklöslichkeit der Substanz 3 in Abhängigkeit von der Einwaage.

Einwaage E g	Gelöstes CaO in Milliäquiv. absolut	Gelöstes CaO in Milliäquiv./ g Substanz	Gelöstes CaO in % des Gesamt-CaO	Basizität der Lg. in Milliäquiv./ g Substanz
0,127	0,44	3,48	22,09	3,13
0,250	0,78	3,12	19,82	2,62
0,499	1,06	2,12	13,49	1,75
1,002	1,82	1,82	11,53	1,54
2,004	2,70	1,35	8,56	1,14
[4,003	3,22	0,80	5,11	0,65]

Durch die geringe Löslichkeit des Kalziumoxyds ist diesen Versuchen eine Grenze gesetzt. In 1000 ccm Wasser sind bei 20° nur 1,26 g Kalziumoxyd löslich (Tabelle 4). Bei einem Kalkgehalt der Substanz 3 von 44,15 % würde daher die äußerste Löslichkeitsgrenze bei 2,85 g liegen. Bei einer Schlackeneinwaage, die höher liegt als dem Verhältnis von 2,85 g Schlacke zu 1000 ccm Wasser entspricht, wird also eine höhere oder niedere Einwaage keinen Einfluß auf die absoluten Mengen gelösten Kalkes mehr haben. Infolgedessen muß die letzte Zeile der Tabelle 21 unberücksichtigt bleiben.

In Abbildung 30 sind die absoluten, in Abbildung 31 die

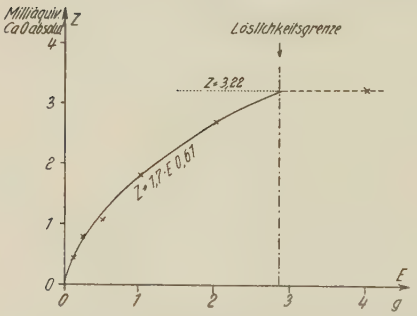

Abb. 30. Abhängigkeit der Zersetzung vom Verhältnis Schlacke : Wasser. (Substanz 3; bezogen auf die absoluten Kalkwerte.)

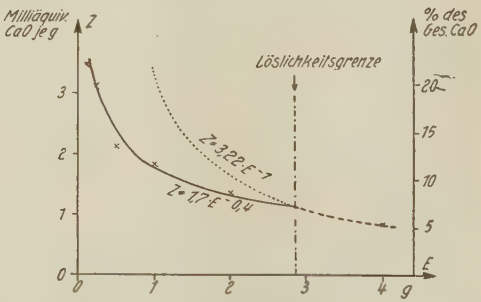

Abb. 31. Abhängigkeit der Zersetzung vom Verhältnis Schlacke : Wasser. (Substanz 3; gemessen in Milliäquiv./g Substanz bzw. in %.)

prozentualen Kalkwerte in Abhängigkeit vom Verhältnis Schlacke zu Wasser aufgezeichnet. Die Kurve in Abbildung 30 hat bis zur Löslichkeitsgrenze die Form einer Parabel, von da an verläuft sie geradlinig parallel zur Abszisse ($Z = 3{,}22$). In Abbildung 31 ergibt die graphische Auswertung eine Hyperbel, die bis zur Löslichkeitsgrenze entsprechend der im folgenden entwickelten Gleichung für die Abhängigkeit von der Menge des Bodenkörpers verläuft, beim Wert $E = 2{,}85$ ebenfalls einen Knick macht und der Gleichung $Z = 3{,}22 \cdot E^{-1}$ folgt, wobei 3,22 der absolute Kalkwert an der Löslichkeitsgrenze ist. Man erhält somit eine experimentelle Bestätigung der im vorigen Absatz ausgeführten Ge-

dankengänge. Die beiden Kurven in Abbildung 32 sind die entsprechenden graphischen Darstellungen im logarithmischen Maßstabe, aus welchen die Gleichungen für die Abhängigkeit der Zersetzung von der Menge des Bodenkörpers in Tabelle 22 abgeleitet wurden. Diese zeigen ebenso deutlich wie die Kurvenbilder, daß die Zersetzung der Schlacke dem Verhältnis Schlacke : Wasser umgekehrt proportional ist.

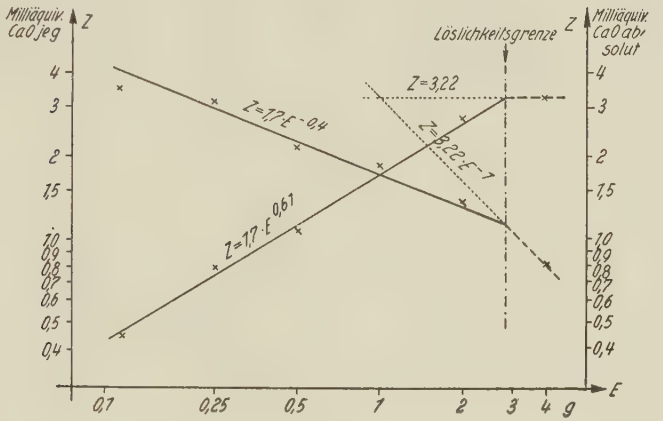

Abb. 32. Abhängigkeit der Zersetzung vom Verhältnis Schlacke : Wasser; dargestellt in logarithmischem Maßstabe.

Tabelle 22.
Gleichungen für die Abhängigkeit der Zersetzung vom Verhältnis Schlacke : Wasser.

(Z = Zersetzungsgrad. V = Verhältnis Schlacke zu Wasser. z_{1g} = Kalkwert beim Verhältnis 1 g/1000 ccm.)

	z_{1g}	n	$Z = z_{1g} \cdot V^n$
Für die absolute Kalklöslichkeit	1,7	0,61	$Z = 1{,}7 \cdot V^{0{,}61}$
Für die prozentuale Kalklöslichkeit	1,7	−0,4	$Z = 1{,}7 \cdot V^{-0{,}4}$

Die Korngröße.

Als nächste Variable soll die Korngröße betrachtet werden. Die Frage, welche Mahlfeinheit für eine erfolgversprechende Wirkung der Schlacke notwendig ist, dürfte nicht nur von theoretischem Interesse sein und läßt sich am besten durch Zersetzungsversuche mit Schlacken von wechselnder Korngröße erörtern. Tabelle 23 gibt zunächst eine Übersicht über die prozentualen Anteile der Korngrößen bei den einzelnen Substanzen. Wie man sieht, lagen einige Schlacken auch als ungemahlenes (Substanz 9 und 11) oder nur grob gemahlenes (Substanz 13) Material vor.

Die Fraktionen über 0,2 mm wurden durch die Siebanalyse getrennt, diejenigen unter 0,2 mm durch Schlämmen nach der Pipettmethode bestimmt. Substanz 2 war im ungemahlenen Zustand derart uneinheitlich, daß eine Siebanalyse unterlassen wurde.

Tabelle 23.

Korngrößen der Schlacken in Prozenten.

Lab.-Nr.	mm	< 0,002	0,002 −0,02	0,02 −0,2	0,2 −0,5	0,5—1	1—2	2—3	3—5	> 5	< 0,002	0,002 −0,02	0,02 −0,2
1		0,5	7,3	83,45	8,5			0,25			0,6	8,5	90,9
2		1,3	16,9	65,15	15,75			0,9			1,5	20,3	78,2
3		2,1	4,9	90,5	2,1			0,4			2,1	5,0	92,9
4		3,1	7,4	88,5	0,9			0,1			3,1	7,5	89,4
5		1,8	7,7	89,45	0,8			0,25			1,8	7,8	90,4
6		2,3	7,0	86,6	4,0			0,1			2,4	7,2	90,4
7		2,4	7,2	89,35	1,7			0,35			2,5	7,4	90,1
8		1,4	8,4	87,75	2,1			0,35			1,4	8,6	90,0
9	ungemahlen		0,4		0,5	2,2	38,7	34,9	22,1	1,2	—	—	—
	gemahlen	0,2	17,7	80,7	1,2			0,2			0,2	18,0	81,8
10		0,3	5,0	74,7	18,9			1,1			0,4	6,2	93,4
11	ungemahlen		4,2		15,8	12,1	43,7	13,4	7,5	3,3	—	—	—
	gemahlen	1,7	5,4	87,1	5,7			0,1			1,8	5,7	92,5
12		3,0	6,4	90,45	0,1			0,05			3,0	6,4	90,6
13	grob gemahlen		54,3		45,6			0,1			—	—	—
	fein gemahlen	1,7	5,9	85,7	6,7			0,1			1,7	6,3	92,0

In den letzten drei Spalten der Tabelle sind die Fraktionen unter 0,2 mm, also die, welche für die allgemeinen Zersetzungsversuche verwandt wurden, noch einmal auf 100 Prozent berechnet.

Für die notwendigen Versuche kamen die Schlacken 2, 9 und 11 in Frage. Nun ist die Abhängigkeit der Zersetzung von der Korngröße im Grunde eine Abhängigkeit von der durchschnittlichen Oberflächengröße der einzelnen Teilchen. Voraussetzung ist also, daß letztere, im Idealfalle Kugelgestalt besitzend, eine möglichst glatte Oberfläche haben und vor allem nicht schaumig sein dürfen. Es konnte auch aus diesem Grunde eine Schaumschlacke, wie sie Substanz 2 ist, für die Bestimmungen nicht herangezogen werden. Selbst die Ergebnisse der Schüttelversuche mit der zerrieselten Schlacke 11 bei Korngrößen bis zu 3 mm

Tabelle 24.

Abhängigkeit der Zersetzung von der Korngröße. (Substanz 11 mit kohlensäurefreiem Wasser; Versuchszeit 4 Std.; Temperatur 19°; Verhältnis 1 g/1000 ccm).

Korngröße	CaO		Basizität
mm	Milliäquivalente	% des Gesamt-CaO	Milliäquivalente
< 0,2	1,21	7,54	1,06
0,2—0,5	0,56	3,49	0,39
0,5—1	0,52	3,21	0,36
1—2	0,47	2,93	0,34
2—3	0,45	2,83	0,36

(Tabelle 24) können keine allzugroße Genauigkeit beanspruchen, zeigen aber dennoch deutlich in der graphischen Auswertung den Einfluß der Korngröße auf die Zersetzung (Abb. 33). Die granulierte Schlacke 9 liefert in dieser Hinsicht die zuverlässigsten Werte (Tabelle 25), allerdings nicht mit kohlensäurefreiem Wasser, welches gerade diese Substanz zu wenig zersetzt, um deutliche Unterschiede in den einzelnen Fraktionen erkennen zu lassen. Vielmehr wurde die Zersetzung mit kohlensäuregesättigtem Wasser durchgeführt, eine Methode, die erst im folgenden näher besprochen wird, aber als Beitrag zu den Korngrößeversuchen doch hier schon Erwähnung finden mußte. Abbildung 34

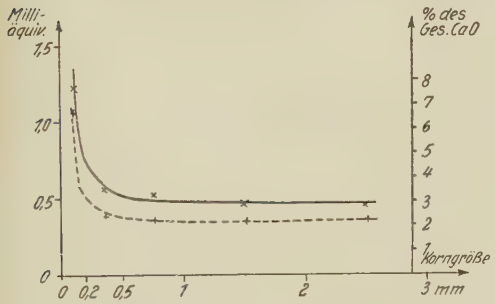

Abb. 33. Abhängigkeit der Zersetzung von der Korngröße (Substanz 11).
——×——×—— Kalklöslichkeit
·····+·····+····· Basizität

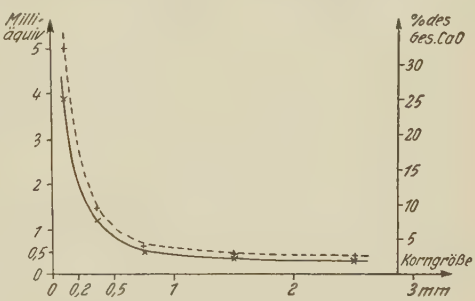

Abb. 34. Abhängigkeit der Zersetzung von der Korngröße (Substanz 9).
——×——×—— Kalklöslichkeit
·····+·····+····· Basizität

Tabelle 25.

Abhängigkeit der Zersetzung von der Korngröße. (Substanz 9 mit kohlensäuregesättigtem Wasser; Versuchszeit 4 Std.; Temperatur 19°; Verhältnis: 1 g/1000 ccm).

Korngröße	CaO		Basizität
mm	Milli-äquivalente	% des Gesamt-CaO	Milli-äqivalente
< 0,2	3,89	25,90	4,98
0,2—0,5	1,22	8,15	1,45
0,5—1	0,49	3,29	0,57
1 —2	0,34	2,27	0,40
2 —3	0,28	1,86	0,34

läßt die Abhängigkeit von der Korngröße besonders gut erkennen, und übereinstimmend sieht man, daß bei beiden Kurven die stärkste Krümmung zwischen den Werten 0,2 und 0,5 mm liegt. Der Einfluß der Korngröße tritt also schon in diesem Bereich stärker hervor, und mit zunehmender Mahlfeinheit steigen die Zersetzungswerte weiter an.

Die Zersetzung mit Kohlensäure.

Waren die bisherigen Versuche mit kohlensäurefreiem Wasser durchgeführt und die Kalklöslichkeiten unter den verschiedensten

Bedingungen untersucht worden, konnte man nunmehr dazu übergehen, den Einfluß der Kohlensäure zu beobachten. Denn im Boden befinden sich erhebliche Mengen freier Kohlensäure, bedeutend mehr als in der atmosphärischen Luft, und die im folgenden beschriebenen Versuche sollen dazu dienen, diesen natürlichen Verhältnissen gerecht zu werden.

Zu dem Zwecke wurden die einzelnen Substanzen im Ausrührversuch (s. Seite 76) mit kohlensäuregesättigtem Wasser unter Überleiten eines schwachen Kohlensäurestroms behandelt. In bezug auf Temperatur, Mengenverhältnisse und Korngröße fand die Zersetzung unter den gleichen Bedingungen statt wie bei den entsprechenden Zeitversuchen ohne Kohlensäure. In den Tabellen 26 bis 38 ist die Kalklöslichkeit der einzelnen Schlacken bei verschiedenen Versuchszeiten in Milläquivalenten bzw. Prozenten des Gesamtkalkes zusammengestellt, ferner die Basizität der wäßrigen Lösungen, titriert gegen Methylrot, ebenfalls in Milliäquivalenten.

Tabelle 26—38. Abbildung 35—47:

Kalklöslichkeit der Schlacken, bei Zersetzung mit kohlensäuregesättigtem Wasser, bezogen auf 1 g Substanz.

Wie man sieht, erreicht hierbei die Zersetzung erheblich höhere Werte. Die dazugehörigen Kurvenbilder in den Abbildungen 35 bis 47 sind im vierfach kleineren Maßstabe gezeichnet als die der kohlensäurefreien Zersetzungen. Im logarithmischem Maßstabe verlaufen die Kurven ebenfalls geradlinig, wie die Abbildungen 48—60 zeigen. Es lassen sich also auch bei der Zersetzung mit Kohlensäure Gleichungen der allgemeinen Form

$$Z = z_1 \cdot t^n$$

aufstellen (Tabelle 39). Selbst bei den Substanzen 9 und 10, die

Tabelle 39.

Gleichungen für die Zersetzung mit Kohlensäure.

Substanz	z_1	n	$Z = z_1 \cdot t^n$
1	3,72	0,26	$Z = 3{,}72 \cdot t^{0{,}26}$
2	3,60	0,41	$Z = 3{,}60 \cdot t^{0{,}41}$
3	4,68	0,19	$Z = 4{,}68 \cdot t^{0{,}19}$
4	5,85	0,10	$Z = 5{,}85 \cdot t^{0{,}10}$
5	4,20	0,20	$Z = 4{,}20 \cdot t^{0{,}20}$
6	4,56	0,39	$Z = 4{,}56 \cdot t^{0{,}39}$
7	3,64	0,18	$Z = 3{,}64 \cdot t^{0{,}18}$
8	5,48	0,16	$Z = 5{,}48 \cdot t^{0{,}16}$
9	2,64	0,28	$Z = 2{,}64 \cdot t^{0{,}28}$
10	0,95	0,22	$Z = 0{,}95 \cdot t^{0{,}22}$
11	1,81	0,16	$Z = 1{,}81 \cdot t^{0{,}16}$
12	7,07	0,19	$Z = 7{,}07 \cdot t^{0{,}19}$
13	1,41	0,23	$Z = 1{,}41 \cdot t^{0{,}23}$

bei kohlensäurefreier Behandlung in dieser Beziehung keine sicheren Werte lieferten, ist deutlich eine logarithmische Funktion zu bemerken.

Bei den Versuchen machte sich eine teilweise recht starke Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar. Auch konnte

—×—×— Kalklöslichkeit
·····+·····+····· Basizität.

Tabelle 26. Substanz 1.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	3,72	21,47	3,78
2	4,49	25,93	4,72
4	5,41	31,23	5,48
8	6,23	35,96	6,33

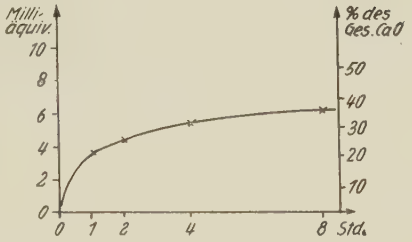

Abb. 35.

Tabelle 27. Substanz 2.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	3,72	23,24	4,28
2	5,02	31,35	5,68
4	6,63	41,42	7,69
8	7,62	47,62	8,92

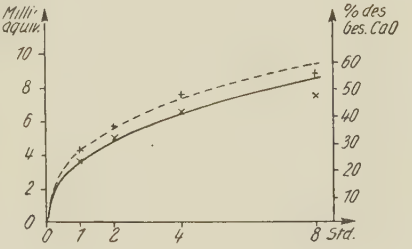

Abb. 36.

Tabelle 28. Substanz 3.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	4,79	30,42	4,75
2	5,50	34,89	5,51
4	6,29	39,90	6,20
8	6,61	41,94	6,60

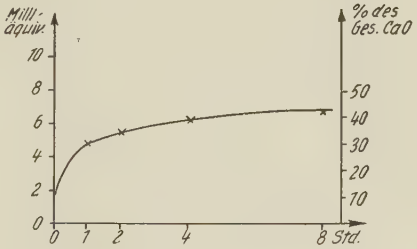

Abb. 37.

Tabelle 29. Substanz 4.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	5,85	27,28	6,10
2	6,09	36,21	6,92
4	6,70	39,85	7,48
8	6,78	40,30	7,86

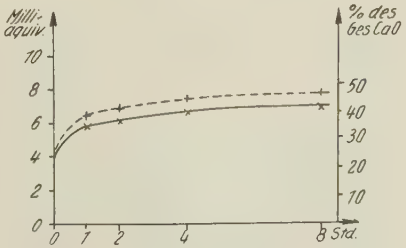

Abb. 38.

Tabelle 30. Substanz 5.

Std.	CaO		Basizität
	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.
1	4,31	28,39	4,28
2	4,69	30,98	4,82
4	5,54	36,50	5,69
8	6,40	42,14	6,64

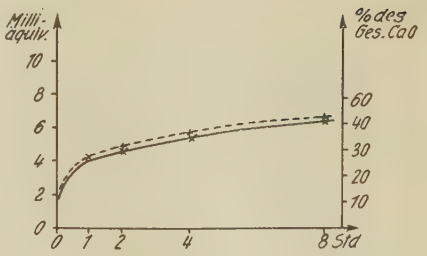

Abb. 39.

Tabelle 31. Substanz 6.

Std.	CaO		Basizität
	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.
1	4,68	24,77	4,43
2	5,95	31,49	5,65
4	8,38	44,35	8,11
8	9,75	51,58	9,67

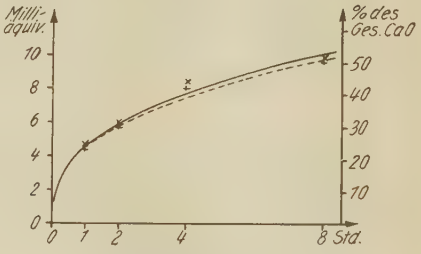

Abb. 40.

Tabelle 32. Substanz 7.

Std.	CaO		Basizität
	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.
1	3,64	23,93	4,08
2	4,13	27,16	4,44
4	4,58	30,08	5,00
8	5,27	34,80	6,21

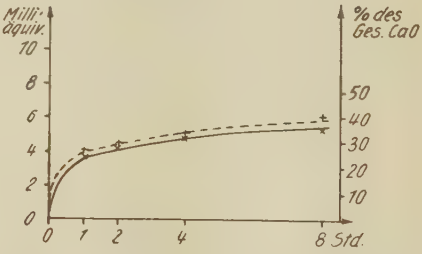

Abb. 41.

Tabelle 33. Substanz 8.

Std.	CaO		Basizität
	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.
1	5,48	33,79	5,90
2	6,24	38,46	6,34
4	6,78	41,76	7,28
8	7,58	46,76	8,61

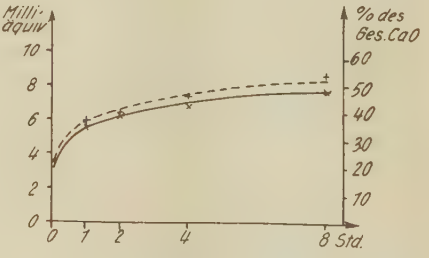

Abb. 42.

Tabelle 34. Substanz 9.

Std.	CaO		Basizität
	Milliäquiv.	% des Ges.-CaO	Milliäquiv.
1	2,64	14,75	3,03
2	3,15	20,98	4,01
4	3,89	25,90	4,98
8	4,69	31,30	6,09

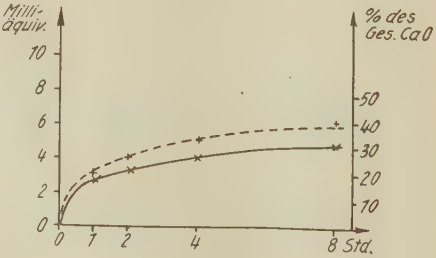

Abb. 43.

Tabelle 35. Substanz 10.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	0,98	6,26	1,07
2	1,08	6,88	1,27
4	1,34	8,40	1,38
8	1,42	9,09	1,78

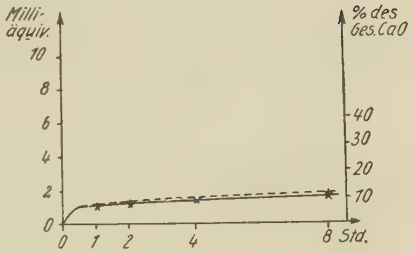

Abb. 44.

Tabelle 36. Substanz 11.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	1,81	9,28	1,36
2	2,02	12,28	1,67
4	2,24	13,91	1,97
8	2,50	15,55	2,30

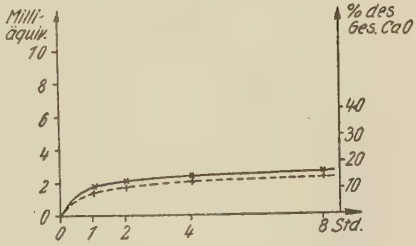

Abb. 45.

Tabelle 37. Substanz 12.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	7,07	45,08	6,79
2	8,09	51,54	7,91
4	9,03	57,57	8,32
8	10,45	66,59	9,50

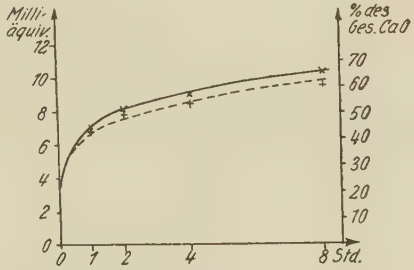

Abb. 46.

Tabelle 38. Substanz 13.

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges.-CaO	Milli-äquiv.
1	1,41	9,69	1,49
2	1,68	11,53	1,54
4	1,95	13,39	1,86
8	2,18	14,96	2,31

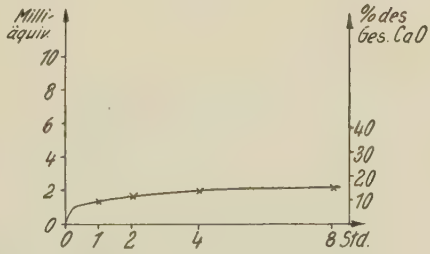

Abb. 47.

die wäßrige Lösung einige Tropfen n/10-Jodlösung entfärben. Die Kohlensäure setzt also den in der Schlacke enthaltenen Sulfidschwefel — zum mindesten teilweise — als Schwefelwasserstoff in Freiheit. Der Kalk geht bei der Zersetzung als Bikarbonat in Lösung.

Auf die Basizitätswerte der wäßrigen Lösungen muß noch näher eingegangen werden. Sowohl bei der kohlensäurefreien Zersetzung wie auch bei derjenigen mit Kohlensäure erhält man Unterschiede zwischen Kalklöslichkeit und Basizität.

Im ersteren Falle liegen die Basizitätswerte durchgehend rund 10 Prozent niedriger als die der gelösten Kalkmengen. Diese Beobachtung dürfte durch die Bildung neutraler Kalksalze zu erklären sein. Die Schlacken enthalten durchschnittlich 2% Schwefel, welcher, soweit er als Sulfid vorliegt, an Eisen, Mangan und auch zu einem beträchtlichen Teil an Kalzium gebunden ist. Außerdem dürften auch Oxydationsprodukte des Schwefels vorhanden sein; so zeigen die Schlacken zum Teil einen erheblichen Gehalt an Sulfat, und bei den Zersetzungsversuchen findet man in den wäßrigen Lösungen ebenfalls deutliche Sulfatreaktion. Als Ergänzung zu den Temperaturversuchen sei in diesem Zusammenhang noch darauf hingewiesen, daß bei hohen Temperaturen der Unterschied zwischen der gelösten Kalkmenge und der Basizität der Lösung nicht so groß ist, wie bei niederen (Abb. 28). Dieses Verhalten könnte vielleicht in einer Hydrolyse der neutralen Kalksalze, welche mit steigender Temperatur zunimmt, ihren Grund haben.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Behandlung mit Kohlensäure. Das in den Schlacken enthaltene Magnesium ist in reinem Wasser praktisch unlöslich. Dagegen geht bei der Zersetzung mit kohlensäuregesättigtem Wasser verhältnismäßig viel davon in Lösung. In einem Falle wurde eine quantitative Bestimmung gemacht, die in Tabelle 40 zusammengestellt ist.

Tabelle 40.

Analyse einer Kohlensäurezersetzung.
(4-std. Ausrührversuch; Subst. 9; Temp. 19°; Verhältnis 1 g/1000 ccm).

	mg	Milliäquiv./g Substanz	in % der Substanz	in % der Gesamtanteile
CaO	108,6	3,89	10,86	25,9
MgO	32,7	1,62	3,27	37,9
Basizität	—	4,98	—	—

Die Magnesiumlöslichkeit liegt hier also, wie die letzte Spalte zeigt, im Verhältnis noch etwas höher als die des Kalziums. Vergleicht man nun die Kurvenbilder in den Abbildungen 35—47 mit dem Magnesiumgehalt der einzelnen Schlacken (Tabelle 2), so sieht man, daß die Ursache der zunehmenden Basizität das Magnesium ist: bei den Schlacken mit niedrigem Magnesiumgehalt (Substanz 12) liegen die Basizitätswerte entsprechend unter

Abb. 48—60. Kalklöslichkeit der Schlacken bei Zersetzung mit kohlensäuregesättigtem Wasser, dargestellt in logarithmischem Maßstabe.

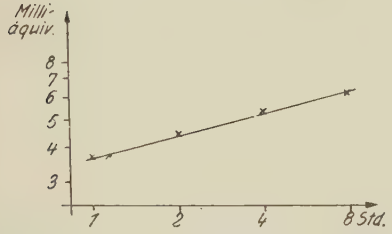

Abb. 48.

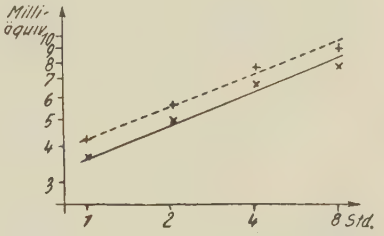

Abb. 49.

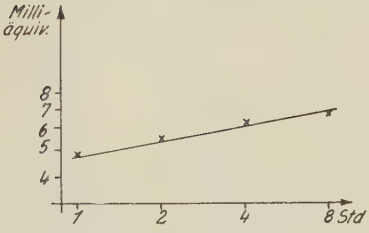

Abb. 50.

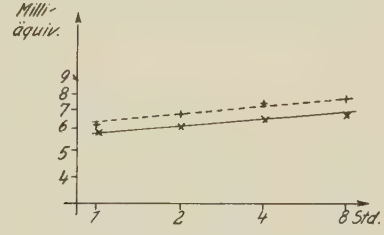

Abb. 51.

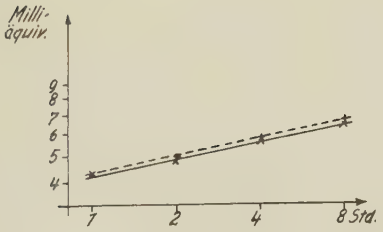

Abb. 52.

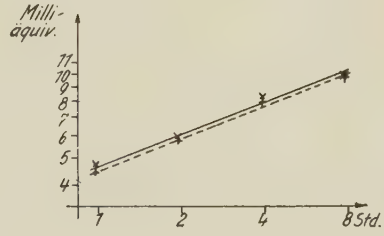

Abb. 53.

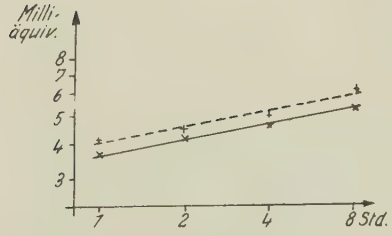

Abb. 54.

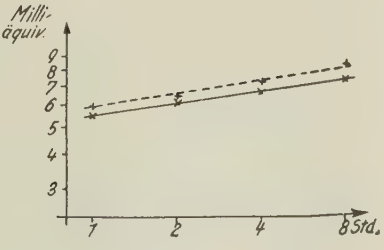

Abb. 55.

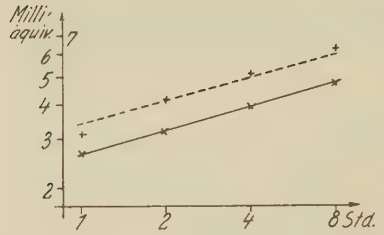

Abb. 56.

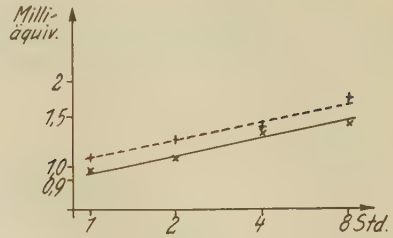

Abb. 57.

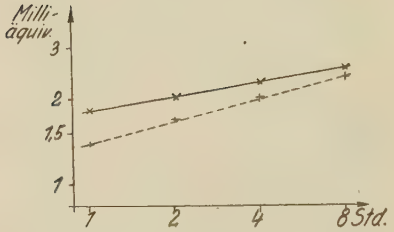

Abb. 58.

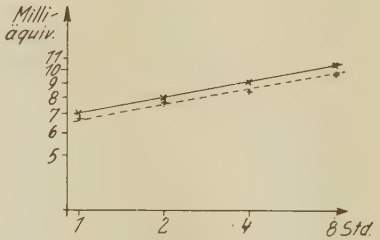

Abb. 59.

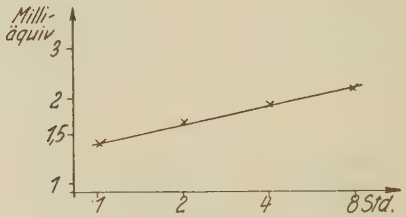

Abb. 60.

den Kalkwerten, bei den mittleren Gehalten (Substanz 3) herrscht ungefähre Übereinstimmung und bei denjenigen mit hohem Gehalt an Magnesium steigen die Basizitätswerte weiter an. Nimmt man jedoch die Summe der gelösten Basen CaO + MgO, so steht diese zur Basizität etwa im Verhältnis 5,5 : 5. Die Differenz beträgt also wiederum etwa 10% wie bei den Versuchen ohne Kohlensäure.

In einem Falle wurde auch die Löslichkeit von Kieselsäure und Tonerde in reinem Wasser untersucht. Die Ergebnisse eines Zersetzungsversuches mit Substanz 3 sind in Tabelle 41 zusammengestellt.

Auf Grund der bisherigen Versuche lassen sich die Schlacken in ihren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen ungefähr beurteilen, und man kann dazu übergehen, für eingehendere Untersuchungen einige typische Vertreter auszuwählen. Dazu gehört die Substanz 2 als Vertreterin der Leichtschlacken, Substanz 3 als absolute Durchschnittsschlacke sowohl in der chemischen

Tabelle 41.

Analyse einer kohlensäurefreien Zersetzung von Substanz 3. (Versuchszeit 165 Std.; Temp. 19°; Verhältnis 1 g/1000 ccm).

	mg	Milliäquiv./g Substanz	in % der Substanz	in % der Gesamtanteile
SiO_2	7,5	—	0,75	2,3
Al_2O_3	2,4	0,14	0,24	2,2
CaO	41,7	1,49	4,17	9,5

Mol.-Verhältnis SiO_2/Al_2O_3 : 5,3.

Zusammensetzung als in der Zersetzlichkeit, Substanz 9 als diejenige mit den größten Unterschieden bei Zersetzung mit und ohne CO_2, und schließlich Substanz 12 als diejenige mit den absolut höchsten Zersetzungswerten. Im übrigen sind auch alle Gefügearten (Tabelle 1) unter den vier ausgesuchten Schlacken vertreten, die nun als Material für die weiteren Versuche dienen sollen.

Der Abbau durch Elektrodialyse.

Die bisherigen Versuchsbedingungen waren derart, daß die Zersetzungsvorgänge einem scheinbaren Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und gelösten Ionen zustreben, wie es in dem logarithmischen Verlauf der Zeitkurven auf S. 81 und 82, bzw. S. 94 und 95 zum Ausdruck kommt. Um den Verhältnissen bei der Zersetzung der Schlacken unter natürlichen Bedingungen näher zu kommen, mußte ein Verfahren angewandt werden, welches den Abbau unter Ausschaltung des chemischen Gleichgewichts vornimmt. Hierfür ist die Methode der Elektrodialyse besonders geeignet, bei welcher die bei der Zersetzung gelösten Ionen durch den elektrischen Strom fortlaufend aus dem Reaktionsraum entfernt werden.

Aus der großen Zahl derartiger Modelle wurde der von dem Norweger A. Löddesöl (11) beschriebene Elektrodialysator ausgewählt und mit einigen Abänderungen versehen. Er sei zunächst kurz beschrieben:

Abb. 61 zeigt eine schematische Skizze der Apparatur. Als Ergänzung sind ferner zwei Lichtbilder (Abb. 62 und 63) beigefügt, die während der Versuche aufgenommen wurden.

Das Gerät besteht aus drei einzelnen tubulierten Glaskammern, welche aneinandergefügt einen großen Behälter bilden und durch ein Metallgestell zusammengehalten werden. Erst durch die Membranen werden sie in 3 Räume getrennt: Die Anoden-, Kathoden- und Mittelzelle. Als Membran dient an der Anodenseite Cellophan, an der Kathodenseite Pergament (12, 13). In die Außenkammern sind seitlich die Netzelektroden eingeführt, deren Durchmesser 50 mm und deren Abstand voneinander etwa 120 mm beträgt. Die Anode besteht aus Platin, die Kathode aus Silber. Die Mittelkammer, in welcher die Zersetzung vor sich geht, wird durch Wasser aus einem Wasserkühlring von außen gekühlt. Von oben ist ein Rührer und ein Thermometer eingeführt. Die Außenkammern besitzen je einen Ausfluß, so daß sich die darin befindlichen Flüssigkeiten jederzeit auswechseln lassen. Die auf den Lichtbildern erkennbaren Trichter, welche an den Seiten der Kammern waagerecht angebracht sind, dienen zum Schutz der Elektroden, der untere große Trichter zum Auffangen des Kühlwassers.

Ist die Apparatur zusammengebaut, wird jede Kammer mit Wasser gefüllt und die Substanz in die Mittelzelle gegeben. Gleichzeitig wird das Rührwerk und die Wasserkühlung in Gang gesetzt, ferner werden die Elektroden an die Stromquelle (220 V) angeschlossen. In den Stromkreis ist ein Amperemeter eingeschaltet, um die Stromstärke zu beobachten. Im Mittelraum beginnt nun die Zersetzung, und die gelösten Ionen werden sofort durch die Membranen in die Außenkammern übergeführt, deren Inhalt in bestimmten

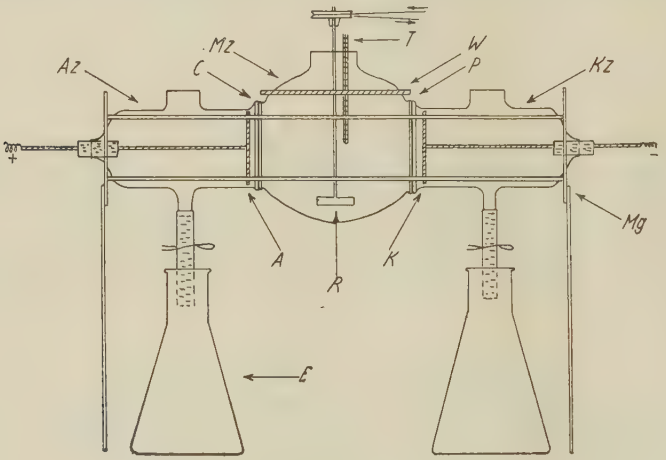

Abb. 61. Elektrodialysator nach A. Löddesöl.

Az	Anodenzelle	(Vol. 200 ccm)	T	Thermometer
Kz	Kathodenzelle	(Vol. 200 ccm)	W	Wasserkühlring
Mz	Mittelzelle	(Vol. 200 ccm)	R	Rührer
Mg	Metallgestell		A	Anode (Platin)
C	Cellophan-Membran		K	Kathode (Silber)
P	Pergament-Membran		E	Erlenmeyerkolben.

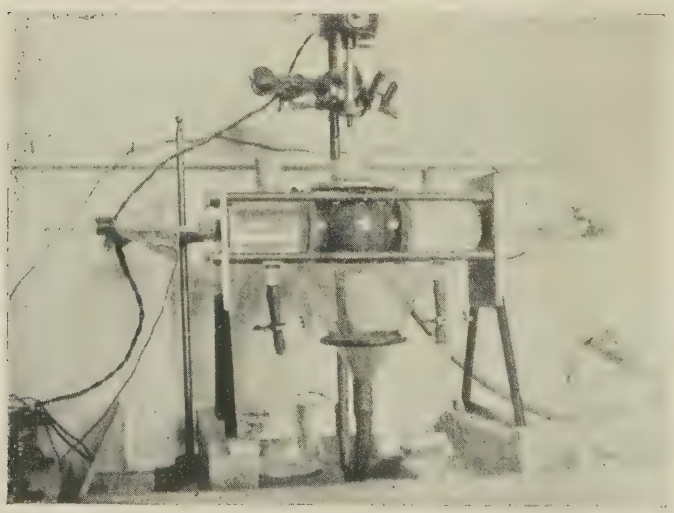

Abb. 62. Photographische Aufnahme des Elektrodialysators von vorn.

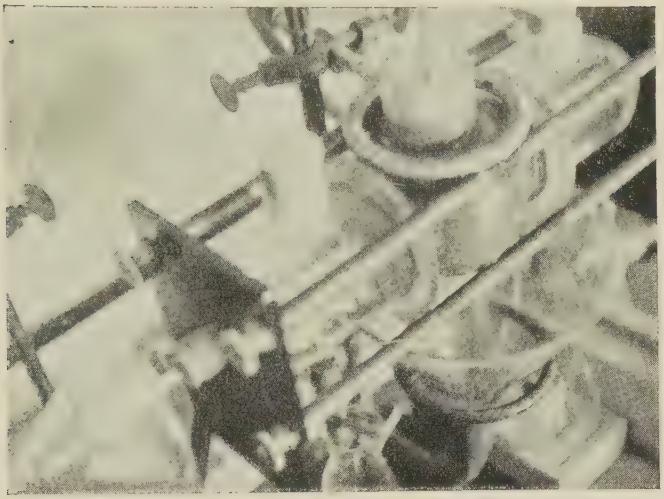

Abb. 63. Photographische Aufnahme des Elektrodialysators schräg von oben.

Tabelle 42.

Elektrodialyse von Substanz 3 (1.). Analyse der Anoden- u. Kathodenflüssigkeiten.

Versuchszeit (Std.)		Temperatur	Stromstärke	Anode	Kathode					
				SiO_2	R_2O_3	CaO				MgO
						Milliäquiv.		%		%
total	je Fraktion		mA	%	%	je Fraktion	total	je Fraktion	total	total
0		18°	65							
3	3	16°	90			2,93	2,93	3,72	3,72	—
			55							
6	3	13°	55			1,86	4,79	2,37	6,09	—
			45							
22 32′	16 32′	13°	50			6,50	11,29	8,26	14,35	—
			40							
29 11′	6 39′	11°	31			2,10	13,39	2,67	17,02	—
			25							
47 48′	18 37′	13°	32	6,58	0,76	4,60	17,99	5,84	22,86	—
			25							
54 17′	6 29′	12°	40			2,46	20,45	3,12	25,98	—
			37							
71 36′	17 19′	12°	35			5,71	26,16	7,25	33,23	—
			30							
79 26′	7 50′	12°	24			1,94	28,10	2,47	35,70	—
			22							
95 53′	16 27′	12°	20			2,59	30,69	3,29	38,99	—

Zeitabständen abgelassen und durch frisches Wasser ersetzt wird. Den oberen Tubus der Kathodenzelle verschließt man zweckmäßig mit einem Natronkalkröhrchen, um eine Ausscheidung von Kalziumkarbonat in der Flüssigkeit zu verhindern. Die einzelnen Fraktionen werden dann analysiert, und man erhält eine Übersicht über Zersetzungsbeginn und -geschwindigkeit der einzelnen Schlackenbestandteile.

Der Abbau mit reinem Wasser.

Die Substanzen 2, 3, 9 und 12 wurden der Reihe nach mit einer Einwaage von 5 g der Elektrodialyse mit reinem Wasser unterworfen. Die Tabellen 42 bis 46 zeigen die Ergebnisse dieser Versuche, bei welchen ebenfalls in erster Linie die Kalklöslichkeit als Maßstab für die Zersetzung dient.

Tabelle 43.

Elektrodialyse von Substanz 3 (2.). Analyse der Anoden- und Kathodenflüssigkeiten.

Versuchszeit (Std.)		Temperatur	Stromstärke	Anode	Kathode					
				SiO_2	R_2O_3	CaO				MgO
						Milliäquiv.		%		%
total	je Fraktion		mA	%	%	je Fraktion	total	je Fraktion	total	total
0		12°	67							
3 7′	3 7′	17°	105			3,0	3,0	3,81	3,81	—
			67							
7 42′	4 35′	15°	78			3,86	6,86	4,9	8,71	—
			60							
23 7′	15 25′	13°	49			8,01	14,87	10,18	18,89	—
			43							
47 49′	24 42′	14°	45			7,1	21,97	9,02	27,91	—
			35							
71 24′	23 35′	12°	33			7,1	29,07	9,02	36,93	—
			28							
95 34′	24 10′	12°	25			3,95	33,02	5,02	41,95	—
			21							
121 29′	25 55′	14°	16,5	10,75	0,99	2,9	35,92	3,68	45,63	—
			16							
167 11′	45 42′	12°	11			3,02	38,94	3,84	49,47	—
			10							
191 21′	24 10′	11°	6,4			1,4	40,34	1,77	51,24	—
			5,5							
215 11′	23 50′	10°	5,1			1,21	41,55	1,54	52,78	—
			5,0							
239 36′	24 25′	10°	4,5			1,11	42,66	1,41	54,19	—
			3,8							
262 56′	23 20′	12°	4,5			1,01	43,67	1,28	55,47	—
			4,0							
289 1′	26 5′	12°	4,3			1,05	44,72	1,34	56,81	—

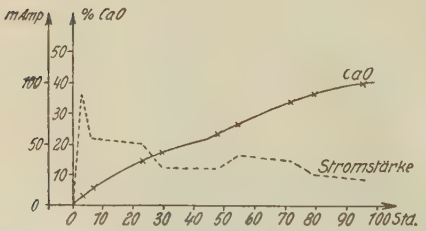

Abb. 64.
Elektrodialyse von Substanz 3 (1).
Stromstärke und Kalkabbau.

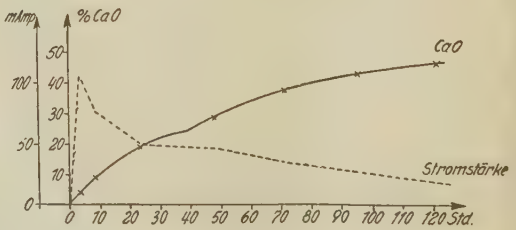

Abb. 65.
Elektrodialyse von Substanz 3 (2).
Stromstärke und Kalkabbau.

Tabelle 44.
Elektrodialyse von Substanz 9.
Analyse der Anoden- und Kathodenflüssigkeiten.

Versuchszeit (Std.)		Temperatur	Stromstärke	Anode	Kathode					
				SiO_2	R_2O_3	CaO				MgO
						Milliäquiv.		%		%
total	je Fraktion		mA	%	%	je Fraktion	total	je Fraktion	total	total
0		13°	23							
24	24	11°	8			2,10	2,10	2,80	2,80	—
			7							
48	24	13°	6,5			1,27	3,37	1,70	4,50	—
			6,5							
72	24	13°	7,0			1,32	4,69	1,76	6,26	—
			7,0	0,61	0,18					
120	48	11°	8,0			2,23	6,92	2,98	9,24	—
			7,6							
168	48	13°	5,5			1,23	8,15	1,64	10,88	—
			6,0							
216	48	13°	5,0			1,45	9,60	1,94	12,82	—
			5,0							
264	48	13°	3,5			0,97	10,57	1,30	14,12	—

Tabelle 45.
Elektrodialyse von Substanz 2.
Analyse der Anoden- und Kathodenflüssigkeiten.

Versuchszeit (Std.)		Temperatur	pH d. Mittelzelle	Stromstärke	Anode	Kathode					
					SiO_2	R_2O_3	CaO				MgO
							Milliäquiv.		%		%
total	je Fraktion			mA	%	%	je Fraktion	total	je Fraktion	total	total
0		16°		143							
2	2	24°	8	222			3,78	3,78	4,73	4,73	—
				150							
6 25′	4 25′	21°	8	170			7,12	10,90	8,91	13,64	—
				115							
11 45′	5 20′	17°	7,5	125			5,63	16,53	7,05	20,69	—
				100							
19 45′	8	16°	7,5	78			4,70	21,23	5,88	26,57	—
				58							
28 55′	9 10′	16°	7,2	80			4,67	25,90	5,85	32,43	—
				60							
45 25′	16 30′	15°	7,0	64	16,06	0,65	6,48	32,38	8,11	40,54	—
				50							
70 10′	24 45′	14°	6,5	50			6,75	39,13	8,45	48,99	—
				40							
93 45′	23 35′	14°	6,5	35			4,53	43,66	5,67	54,66	—
				25							
118 30′	24 45′	14°	6,5	22			2,92	46,58	3,66	58,32	—
				19							
165 55′	47 25′	13°	6,2	15			3,25	49,83	4,07	62,39	—
				13							
213 50′	47 55′	14°	5,5	11			2,45	52,28	3,07	65,46	—
				10							
266 40′	52 50′	13°	5,0	8			2,06	54,34	2,58	68,04	—

Tabelle 46.

Elektrodialyse von Substanz 12.
Analyse der Anoden- und Kathodenflüssigkeiten.

Versuchszeit (Std.)		Temperatur	Stromstärke	Anode	Kathode					
				SiO_2	R_2O_3	CaO				MgO
						Milliäquiv.		%		%
total	je Fraktion		mA	%	%	je Fraktion	total	je Fraktion	total	total
0		18°	230							
2 12′	2 12′	24°	218			4,88	4,88	6,22	6,22	—
		18°	140							
5 17′	3 5′	21°	190			3,25	8,13	4,14	10,36	—
		18°	115							
9 44′	4 27′	19°	157			6,45	14,58	8,22	18,58	—
		16°	100							
14 59′	5 15′	23°	235			8,35	22,93	10,64	29,22	—
		19°	110							
21 41′	6 42′	20°	173			7,73	30,66	9,85	39,07	—
		16°	100							
28 34′	6 53′	20°	179			7,17	37,83	9,14	48,21	—
		16°	80							
44 51′	16 17′	17°	80	14,34	0,50	9,65	47,48	12,29	60,50	—
		16°	50							
50 51′	6	17°	48			3,00	50,48	3,82	64,32	—
		14°	35							
69 1′	18 10′	13°	32			4,15	54,63	5,29	69,61	—
			29							
92 1′	23	13_0	15			3,28	57,91	4,18	73,79	—
			13							
119 51′	27 50′	12°	9			1,80	59,71	2,29	76,08	—
			8							
166 31′	46 40′	12°	4,8			1,63	61,34	2,08	78,16	—
			4,6							
189 33′	23 2′	12°	3,2			0,80	62,14	1,02	79,18	—

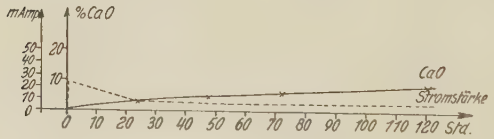

Abb. 66.
Elektrodialyse von Substanz 9.
Stromstärke und Kalkabbau.

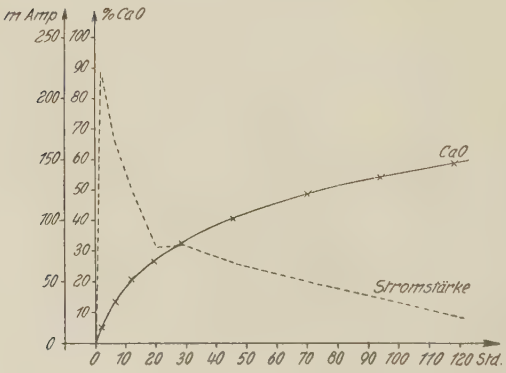

Abb. 67.
Elektrodialyse von Substanz 2.
Stromstärke und Kalkabbau.

Der Abbau mit Kohlensäure.

Tabelle 47.

Elektrodialyse mit CO_2: Substanz 3. Analyse der Anoden- und Kathodenflüssigkeiten.

Versuchszeit (Std.) total	Versuchszeit (Std.) je Fraktion	Temperatur	pH der Mittelzelle	Stromstärke mA	Anode SiO_2 %	Kathode R_2O_3 % je Fraktion	Kathode R_2O_3 % total	Kathode CaO Milliäquiv. je Fraktion	Kathode CaO Milliäquiv. total	Kathode CaO % je Fraktion	Kathode CaO % total	Kathode MgO Milliäquiv. je Fraktion	Kathode MgO Milliäquiv. total	Kathode MgO % je Fraktion	Kathode MgO % total
0		16°		120											
5′		17°		170											
10′		19°		220											
15′		22°		290											
20′		25°		360											
25′		28°		450											
30′		32°		570											
35′		38°		760		0,25									
0 45′	0 45′	54°	7,2	1130				3,45	3,45	4,38	4,38	0,014	0,014	0,15	0,15
		38°		150											
1 30′	0 45′	66°	6,9	800				5,20	8,65	6,61	10,99	0,004	0,018	0,04	0,19
		46°		320											
5 30′	4	28°	6,2	190				9,58	18,23	12,17	23,16				
		25°		125											
9 30′	4	20°	5,4	100			0,25	4,22	22,45	5,36	28,52				
		20°		70											
20 30′	11	16°	4,6	67				6,32	28,77	8,03	36,55				
		16°		55											
30 30′	10	17°	4,4	60	29,42			4,98	33,75	6,34	42,89				
		17°		49								0,072		0,73	
46 30′	16	14°	4,4	40		0,30		5,83	39,58	7,41	50,30				
		14°		35											
71 30′	25	13°	4,4	25				5,83	45,41	7,41	57,71				
				20											
98	26 30′	13°	4,3	16			0,55	3,95	49,36	5,02	62,73				
				14											
143 30′	45 30′	14°	4,3	19				4,38	53,74	5,56	68,29		0,09		0,92
				16		0,49									
191 30′	48	13°	4,3	17				3,40	57,14	4,32	72,61				
				15											
242	50 30′	13°	4,3	15			1,04	2,22	59,36	2,82	75,43				
				15											
311	69	13°	4,3	18		0,32	1,36	1,45	60,81	1,84	77,27	4,30		43,88	
				16											
383	72	14°	4,3	16		0,72	2,08	0,90	61,71	1,14	78,41				
				13											
479	96	14°	4,2	16		1,69	3,77	0,50	62,21	0,64	79,05				
Kationen an d. Membran . . .						8,48	12,25	0,25	62,46	0,32	79,37		4,39		44,80
Kalk als Karbonat im Mittelraum								3,35	65,81	4,26	83,63				

Tabelle 48.

Elektrodialyse mit CO_2: Substanz 9. Analyse der Anoden- und Kathodenflüssigkeiten.

Versuchszeit (Std.) total	Versuchszeit (Std.) je Fraktion	Temperatur	pH der Mittelzelle	Stromstärke mA	Anode SiO_2 %	Kathode R_2O_3 % je Fraktion	Kathode R_2O_3 % total	Kathode CaO Milliäquiv. je Fraktion	Kathode CaO Milliäquiv. total	Kathode CaO % je Fraktion	Kathode CaO % total	Kathode MgO Milliäquiv. je Fraktion	Kathode MgO Milliäquiv. total	Kathode MgO % je Fraktion	Kathode MgO % total
0		17°		200											
0 30′	0 30′	24°	6,2	240		0,74	0,74	1,62	1,62	2,16	2,16	0,33	0,33	1,53	1,53
		24°		200											
1 30′	1	28°	6,2	270				2,38	4,00	3,18	5,34	0,02	0,35	0,09	1,62
		25°		180											
3	1 30′	27°	6,2	220				2,00	6,00	2,67	8,01	0,03	0,38	0,13	1,75
		22°		160											
5	2	23°	6,2	165		0,30		2,22	8,22	2,97	10,98	0,11	0,49	0,53	2,28
		21°		120											
9	4	20°	6,2	125				2,83	11,05	3,78	14,76	0,27	0,76	1,29	3,57
		19°		90											
15	6	20°	6,2	125	11,13		1,04	2,92	13,97	3,90	18,66	0,19	0,95	0,88	4,45
		19°		80											
23	8	18°	6,2	92				2,75	16,72	3,67	22,33	0,15	1,10	0,68	5,13
				70											
31 30′	8 30′	17°	6,2	74				2,80	19,52	3,74	26,07	0,10	1,20	0,45	5,58
				60											
50	18 30′	16°	6,2	43		0,15		3,70	23,22	4,94	31,01	0,02	1,22	0,07	5,65
				37											
75	25	15°	5,5	26				3,40	26,62	4,54	35,55	0,06	1,28	0,27	5,92
				22											
122	47	14°	5,2	21			1,19	2,60	29,22	3,47	39,02	0,01	1,29	0,05	5,97
				18											
168	46	14°	5,2	20		2,13	3,32	0,04	29,26	0,05	39,07	0,17	1,46	0,75	6,72
Kationen im Anodenraum . .						—	3,32	3,55	32,81	4,74	43,81	0,02	1,48	0,07	6,79
Kalk als Karbonat im Mittelraum								14,80	47,61	19,76	63,57				

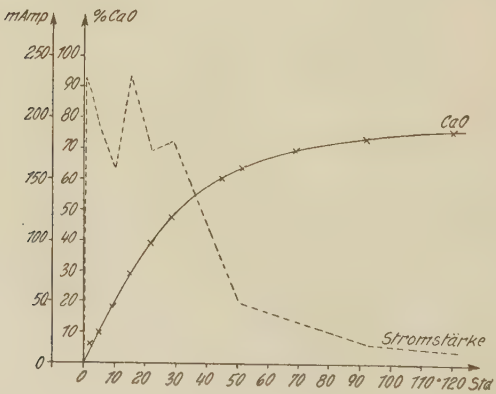

Abb. 68.
Elektrodialyse von Substanz 12.
Stromstärke und Kalkabbau.

Tabelle 49.

Elektrodialyse mit CO_2: Substanz 2. Analyse der Anoden- und Kathodenflüssigkeiten.

Versuchszeit (Std.)		Temperatur	pH der Mittelzelle	Stromstärke	Anode	Kathode									
					SiO_2	R_2O_3		CaO				MgO			
						%		Milliäquiv.		%		Milliäquiv.		%	
total	je Fraktion			mA	%	je Fraktion	total	je Fraktion	total	je Fraktion	total	je Fraktion	total	je Fraktion	total
0		22°		300											
0 10′		30°		750											
0 20′	0 20′	67°	6,9	1540				2,81	2,81	3,25	3,25	0,037	0,037	0,31	0,31
		54°		700											
0 40′	0 20′	63°	6,7	1000		0,32		2,00	4,81	2,31	5,56	0,045	0,082	0,38	0,69
		56°		400											
1	0 20′	53°	6,5	670				1,62	6,43	1,87	7,43	0,009	0,091	0,08	0,77
		42°		280											
2	1	42°	6,3	400			0,32	3,58	10,01	4,14	11,57	0,016	0,107	0,14	0,91
		33°		200											
5	3	25°	5,4	127				4,35	14,36	5,03	16,60	0,019	0,126	0,16	1,07
		24°		80											
8	3	22°	4,8	90	10,11	0,44		2,14	16,50	2,47	19,07	0,011	0,137	0,10	1,17
		21°		62											
24	16	19°	4,5	55				6,15	22,65	7,11	26,18	0,005	0,142	0,04	1,21
		19°		45											
48	24	18°	4,1	33			0,76	5,35	28,00	6,18	32,36	0,006	0,148	0,05	1,26
				30											
72	24	18°	3,5	28				4,12	32,12	4,76	37,12	0,021	0,169	0,17	1,43
				23											
96	24	18°	3,5	24		0,45		3,60	35,72	4,16	41,28	0,018	0,187	0,15	1,58
				22											
120	24	17°	3,3	20				3,50	39,22	4,05	45,33	0,015		0,13	
				19											
168	48	17°	3,1	20			1,21	5,80	45,02	6,70	52,03		0,202		1,71
Kationen im Anodenraum . . .						—	1,21	0,05	45,07	0,06	52,09	—	0,202	—	1,71
Kalk als Karbonat im Mittelraum								17,83	62,90	22,32	74,41				

Auch mit Kohlensäure wurde der elektrodialytische Abbau derselben Schlacken vorgenommen (Tabelle 47—50). Hierbei wurde die Substanz mit kohlensäuregesättigtem Wasser behandelt; ferner wurde während des Versuches CO_2 in die Mittelzelle eingeleitet. Die Beobachtungen und Ergebnisse sollen nun im einzelnen besprochen werden.

Die physikalischen und chemischen Vorgänge in den Kammern.

In die Kathodenzelle wandern die positiv geladenen Ionen der Mittelzelle, in der Hauptsache Kalzium, etwas Aluminium und Spuren von Eisen und Mangan, ferner bei den Versuchen mit Kohlensäure zum Teil erhebliche Mengen Magnesium. Die

Tabelle 50.

Elektrodialyse mit CO_2: Substanz 12. Analyse der Anoden- und Kathodenflüssigkeiten.

Versuchszeit (Std.) total	Versuchszeit (Std.) je Fraktion	Temperatur	pH der Mittelzelle	Stromstärke mA	Anode SiO_2 %	Kathode R_2O_3 % je Fraktion	Kathode R_2O_3 % total	Kathode CaO Milliäquiv. je Fraktion	Kathode CaO Milliäquiv. total	Kathode CaO % je Fraktion	Kathode CaO % total	Kathode MgO Milliäquiv. je Fraktion	Kathode MgO Milliäquiv. total	Kathode MgO % je Fraktion	Kathode MgO % total
0		18°		150											
0 10′		26°		700											
0 15′	0 15′	40°	7,2	1250				1,86	1,86	2,37	2,37	0,045	0,045	0,95	0,95
		36°		600											
0 20′		45°		1250											
0 25′		58°		1350											
0 30′	0 15′	67°	7,2	1290				2,70	4,56	3,44	5,81	0,070	0,115	1,49	2,44
		57°		450		0,27									
0 35′		57°		1000											
1	0 30′	67°	7,2	960				4,25	8,81	5,42	11,23	0,038	0,153	0,80	3,24
		51°		460											
1 15′		50°		750											
2	1	48°	6,8	550	8,82			5,80	14,61	7,39	18,62	0,031	0,184	0,65	3,89
		33°		340											
3	1	36°	6,5	420			0,27	3,37	17,98	4,30	22,92	0,018	0,202	0,38	4,27
		28°		300											
8	5	16°	6,3	50				5,45	23,43	6,95	29,87	0,018	0,220	0,38	4,65
				42											
13	5	14°	5,2	26				1,50	24,93	1,91	31,78	0,007	0,227	0,15	4,80
				24											
21	8	13°	4,1	26		0,37		2,00	26,93	2,55	34,33	0,004	0,231	0,08	4,88
				24											
48	27	14°	4,1	25				4,56	31,49	5,81	40,14	0,002	0,233	0,04	4,92
				22											
76	28	14°	4,1	21			0,64	4,54	36,03	5,79	45,93	0,002	0,235	0,04	4,96
Kationen im Anodenraum						—	0,64	0,14	36,17	0,18	46,11	0,036	0,271	0,76	5,72
Kalk als Karbonat im Mittelraum								18,90	55,07	24,08	70,19				

Kalklöslichkeit ist in den Abbildungen 64 bis 72 in Abhängigkeit von der Zeit in Prozenten des Gesamtkalkes aufgetragen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Schlacken im Anstieg und Absolutwert der Kurven sind ersichtlich; gleichzeitig zeigen zweifach wiederholte Versuche mit Substanz 3 (Tabelle 42 und 43) eine Übereinstimmung, die in Anbetracht der Versuchsbedingungen befriedigend ist. Auch findet sich bei beiden Elektrodialysen in der Kalkkurve ein deutlicher Knick, welcher auf eine plötzliche Änderung der Zersetzungseigenschaften nach einer etwa 40-stündigen Versuchszeit schließen läßt. Es ist anzunehmen, daß bei einem bestimmten Grad der Entbasung gewisse Bestandteile der Schlacke instabil werden und beschleunigt zerfallen. Überraschend ist der Verlauf der Kohlensäurezersetzung bei den zerrieselten Schlacken

2 und 12. Die Kurven steigen hier zunächst steil an, bleiben dann aber schon nach 20-stündiger Versuchszeit unter den entsprechenden Werten der kohlensäurefreien Elektrodialyse und verlaufen schließlich fast geradlinig in gleichmäßigem Anstieg. Wie man indessen aus den letzten Zeilen der Tabelle 47 bis 50 sieht, bilden sich in der Mittelzelle erhebliche Mengen Kalziumkarbonat, welche im Rückstande bestimmt wurden (siehe Tabelle 54) und den Prozenten abgebauten Kalkes zuzurechnen sind. Auf diese Weise werden auch bei den Rieselschlacken die Zersetzungswerte der Elektrodialyse mit reinem Wasser erreicht, bzw. um einige Prozente übertroffen. Trotzdem ist der Einfluß der Kohlensäure hier nicht so groß wie bei den anderen untersuchten Substanzen. Die Kurven in den Abbildungen 69 bis 72 geben

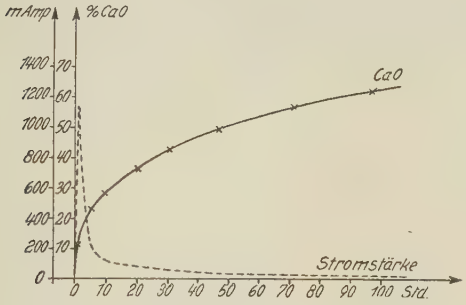

Abb. 69.
Elektrodialyse mit CO_2: Substanz 3.
Stromstärke und Kalkabbau.

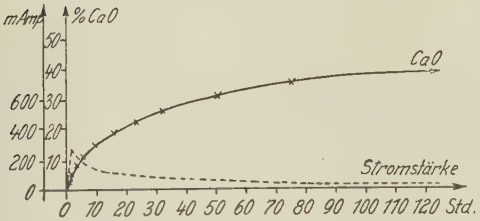

Abb. 70.
Elektrodialyse mit CO_2: Substanz 9.
Stromstärke und Kalkabbau.

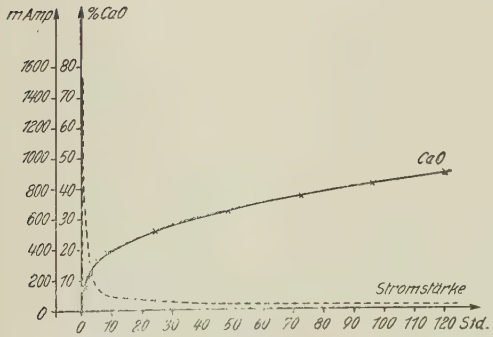

Abb. 71. Elektrodialyse mit CO_2: Substanz 2.
Stromstärke und Kalkabbau.

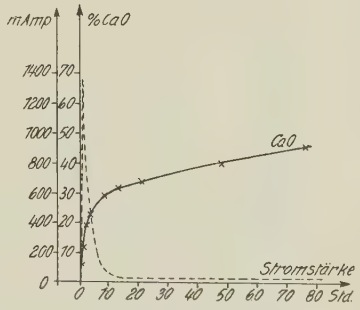

Abb. 72. Elektrodialyse mit CO_2: Substanz 12.
Stromstärke und Kalkabbau.

also nicht die absolute Kalkzersetzung wieder, sondern beziehen sich nur auf die Ionen, welche in den Kathodenraum übergeführt worden sind. Ihr später annähernd geradliniger Verlauf ist damit zu erklären, daß das Kalziumkarbonat in der Mittelzelle nun seinerseits abgebaut wird, und nach längerer Versuchszeit dürften auch die Werte für den in der Kathodenzelle gefundenen Kalk an die Kurven der Elektrodialyse ohne Kohlensäure wieder herankommen. Übertragen auf die Schlackenzersetzung im Boden ist also zu vermuten, daß im Falle einer schlechten Durchwässerung desselben insbesondere bei den Rieselschlacken die Bildung von kohlensaurem Kalk stattfindet.

In Übereinstimmung mit früheren Versuchen läßt sich auch bei der Elektrodialyse das in der Schlacke enthaltene Magnesium nur mit Kohlensäure abbauen. Die absoluten Werte liegen prozentual nicht sehr hoch — bis auf die stark abgebaute Substanz 3

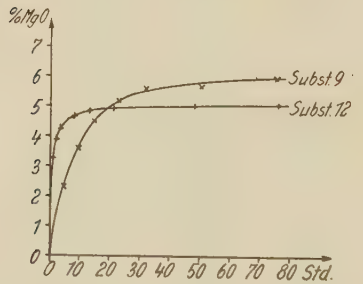

Abb. 73.
Löslichkeit des Magnesiums bei der Elektrodialyse mit Kohlensäure.

(Tabelle 47), — doch zeigen die stark gekrümmten Lösungskurven des Magnesiums (Figur 73), daß die leichtlöslichen Anteile desselben im Gegensatz zum Kalk in ziemlich kurzer Zeit abgebaut werden. Erheblich größere Mengen lassen sich erst bei sehr hohen Abbaustufen, wie sie bei Substanz 3 mit Kohlensäure erreicht wurden, gewinnen. Wie die Versuchstabelle zeigt, dürften diese erst in den letzten Fraktionen, verbunden mit einem starken Zerfall der Schlacke, in Lösung gehen.

Aluminium, Eisen und Mangan spielen beim Abbau mengenmäßig keine erhebliche Rolle, sind aber gleichwohl, insbesondere bei den Versuchen mit Kohlensäure in ihrer Zersetzung, die mit sinkendem p_H-Wert der Mittelzelle zunimmt, gut zu verfolgen. Allerdings läßt sich hier die Löslichkeit quantitativ nicht genau erfassen, da diese Ionen bereits beim Übertritt aus der neutralen oder schwach sauren Mittelzelle in die stark basische Kathodenflüssigkeit — teilweise schon in den Poren der Pergamentmembran — wieder ausgefällt werden. Letztere war am Ende der Versuche meist dunkelbraun gefärbt von ausgeschiedenem Fe_2O_3 und MnO_2. Die Reihenfolge der Löslichkeit war im allgemeinen Al, Mn, Fe. Bemerkenswert wäre noch eine ziemlich lebhafte Löslichkeit des Eisens in den ersten Stunden des Kohlensäureabbaus der glasigen Schlacke 9, die vorübergehend eine

dunkelbraune Trübung der Kathodenflüssigkeit herbeiführte, jedoch in den folgenden Fraktionen wieder völlig zurückging. Die Ausscheidungen an der Pergamentmembran waren teilweise so groß, daß auch nennenswerte Mengen Kalzium und Magnesium eingeschlossen wurden und die betreffenden Kationen besonders aufgeführt werden mußten (Tabelle 47). Die Basizität der Kathodenflüssigkeit wurde verschiedentlich bestimmt und lag annähernd auf der Höhe des gefundenen Kalkes.

In der Anodenkammer ist es lediglich die Kieselsäure, welche bei der Analyse erhebliche Beträge liefert. Wie bei der Aufarbeitung einiger Fraktionen im einzelnen festgestellt wurde, verläuft der Kieselsäureabbau ziemlich gleichmäßig, und die Resultate gehen erwartungsgemäß im großen Ganzen dem Kalkabbau parallel. Auch die wider Erwarten niedrigen Kalkwerte beim Kohlensäureabbau der Rieselschlacken 2 und 12 werden durch ebenso verminderte Kieselsäurebeträge bestätigt. Bei der Elektrodialyse mit reinem Wasser reagiert die Anodenflüssigkeit

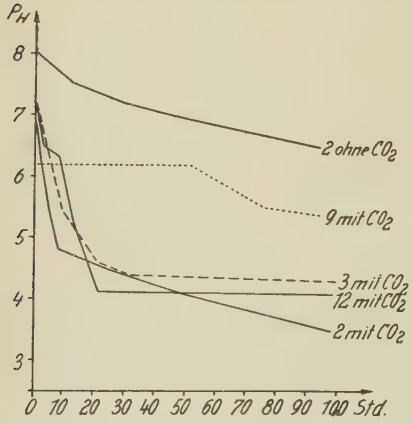

Abb. 74.
pH-Kurven der elektrodialytischen Zersetzungen.

anfangs schwach sauer, aber schon nach kurzer Versuchsdauer völlig neutral. Die wenigen in der Schlacke enthaltenen Neutralsalze werden also schnell zersetzt, und danach wandert nur noch negativ geladene feinverteilte Kieselsäure durch die Anodenmembran. Bei den Versuchen mit Kohlensäure ist die Anodenflüssigkeit bald mit CO_2 gesättigt und reagiert mit einem pH-Wert von 4—4,2 schwach sauer. Wie die Versuchstabellen zeigen, wurden teilweise auch in der Anodenkammer geringe Mengen Kalzium und Magnesium gefunden, deren Auftreten durch die stürmische Zersetzung mit Kohlensäure und ein vorübergehendes Überwiegen der Diffusion gegenüber den Anziehungskräften der Kathode zu erklären ist.

In der Mittelzelle hat der pH-Wert der Suspension ein besonderes Interesse; er wurde bei verschiedenen Elektrodialysen mit Hilfe des Wulffschen Folienkolorimeters fortlaufend gemessen und zeigt in der graphischen Auswertung, gegen die

Zeit aufgetragen, charakteristische Kurven (Abbildung 74). Bei der Zersetzung mit Kohlensäure erreicht man erwartungsgemäß niedrigere p_H-Werte, welche von kleinen Schwankungen abgesehen dem Wert des kohlensäuregesättigten Wassers von 4,1 zustreben. Den niedrigen p_H-Werten entspricht eine höhere Löslichkeit der Sesquioxyde und des Mangans. Im Laufe der Versuche bilden sich in der Mittelkammer kolloide Kieselsäure und Tonerde, kenntlich an ihrem elektropositiven Verhalten im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, das negativ geladen ist und der Anodenseite zustrebt. Nach Abschluß der Versuche war die Pergamentmembran auf der inneren Seite mit einer gelartigen Masse mehr oder weniger dick überzogen. Daneben befanden sich im Mittelraum noch die Schlackenreste. Am Schluß der Elektrodialyse wurden die Suspensionen auszentrifugiert und die recht inhomogenen Rückstände, welche noch zu weiteren Untersuchungen dienen sollten, an der Luft getrocknet.

Der Einfluß von Zeit, Temperatur, Stromstärke und Einwaage.

Die in der ersten Spalte der Tabellen genannten Versuchszeiten sind absolut und auch für jede einzelne Fraktion aufgeführt. Sinngemäß sind die Fraktionszeiten bei der anfänglich heftigen Zersetzung recht kurz gehalten, um eine allzu große Kalkanreicherung in der Kathodenflüssigkeit zu verhindern und auch die Temperatur in Grenzen halten zu können; im weiteren Verlaufe genügten dann größere Zeitabstände.

Die Spannung betrug bei allen Versuchen 220 Volt. Die Stromstärke stieg stets in den ersten 10 bis 20 Minuten bis zu ihrem Höchstwert an und nahm dann, wie aus den Kurven in Abbildung 62 bis 70 zu ersehen ist, allmählich ab. Die heftigen Schwankungen bei Substanz 12 dürften auf die anfänglich sehr heftige mit größeren Temperaturschwankungen verbundene Zersetzung zurückzuführen sein. Da die Stromstärke von der Zahl der gelösten Ionen abhängig ist, bemerkt man zu Beginn einer jeden neuen Fraktion einen starken Abfall der Amperewerte. Ein Temperaturanstieg wiederum wird durch die freiwerdende Joulesche Wärme hervorgerufen, beeinflußt aber auch die Zersetzung im Sinne einer Steigerung der Löslichkeit. Auf diese Weise findet eine wechselseitige Einwirkung statt, und es müssen im Anfang die sehr kurzen Fraktionszeiten gewählt werden, um die Temperatur- und Amperewerte auf einer mäßigen Höhe halten zu können.

In einem Falle wurde von der üblichen Einwaage von 5 g abgewichen und nur mit 1 g der Substanz 3 gearbeitet, um erstens auch hier den Einfluß der Einwaagemenge zu beobachten und zweitens überhaupt einen höheren Grad des Abbaus zu erreichen. Tatsächlich wurde, wie Tabelle 51 zeigt, bereits nach 63 Stunden ein Kalkabbau von 87% gefunden, und auch die übrigen Metalle, im wesentlichen Aluminium, wurden fast zu 40% abgebaut. Die Kurven in Abbildung 75 zeigen lebhafte Schwan-

Tabelle 51. Elektrodialyse mit 1 g der Substanz 3.

Versuchszeit (Std.)		Temperatur	Stromstärke	Kathode							
				R_2O_3		CaO				MgO	Basizität
				%		Milliäquiv.		%		%	Milliäquiv.
total	je Frakt.		mA	je Frakt.	total	je Frakt.	total	je Frakt.	total	total	je Frakt.
0		17°	37								
2	2	16°	50	1,26	1,26	1,41	1,41	8,97	8,97	—	1,02
			37								
4	2	15°	42			1,31	2,72	8,34	17,31	—	0,94
			33								
6	2	15°	30			0,93	3,65	5,92	23,23	—	0,62
			25								
8	2	15°	22			0,73	4,38	4,61	27,84	—	0,45
			38								
10	2	17°	20	3,15		0,72	5,10	4,57	32,41	—	0,70
			19								
12	2	16°	17			0,46	5,56	2,94	35,35	—	0,48
			16								
14	2	16°	15			0,35	5,91	2,24	37,59	—	0,40
			26								
16	2	14°	16		4,41	0,48	6,39	3,03	40,62	—	0,55
			15								
19	3	14°	18			0,51	6,90	3,36	43,98	—	0,54
			16								
22	3	14°	24	2,88		0,49	7,39	3,19	47,17	—	0,57
			23								
25	3	15°	25			0,57	7,96	3,60	50,77	—	0,62
			21								
28	3	15°	29		7,29	0,60	8,56	3,78	54,55	—	0,63
			24								
29	1	15°	25	0,45	7,74	0,24	8,80	1,60	56,15	—	0,26
			21								
31	2	16°	24	0,90	8,64	0,44	9,24	2,78	58,13	—	0,48
			21								
33	2	16°	26	0,95	9,59	0,42	9,66	2,62	61,55	—	0,40
			23								
35	2	16°	32	1,12	10,71	0,45	10,11	2,87	64,42	—	0,48
			22								
37	2	18°	35	1,17	11,88	0,55	10,66	3,49	67,91	—	0,64
			28								
39	2	15°	38	1,35	13,23	0,53	11,19	3,36	71,27	—	—
			22								
41	2	14°	37	7,26	20,49	0,61	11,80	3,89	75,16	—	—
			29								
43	2	15°	38	5,19	25,68	0,48	12,28	3,12	78,28	—	—
			32								
45	2	15°	39	2,87	28,55	0,33	12,61	2,11	80,39	—	—
			29								
47	2	16°	34	1,79	30,34	0,24	12,85	1,55	81,94	—	—
			29								
50	3	14°	39	1,79	32,13	0,29	13,14	1,86	83,80	—	—
			27								
53	3	15°	34	1,08	33,21	0,14	13,28	1,90	84,70	—	—
			28								
55	2	15°	32	0,99	34,20	0,16	13,44	1,02	85,72	—	—
			22								
58	3	15°	25	1,79	35,99	0,07	13,51	0,46	86,18	—	—
			21								
61	3	16°	27	1,70	37,69	0,14	13,65	0,90	87,08	—	—
			20								
63	2	15°	20	1,08	38,77	0,04	13,69	0,25	87,33	—	—

kungen in der Stromstärke wie im Kalk- und Tonerdeabbau. Die Knicke der Kurven in den Abbildungen 64 und 65, welche bei einem Kalkabbau von 20—25% auftreten, werden in dieser Darstellung wegen der Steilheit der Kurve nicht sichtbar. Jedoch scheint nach 40 Stunden ein starker Zerfall einzutreten, der sich im plötzlichen Ansteigen aller drei Kurven äußerst. Von diesem

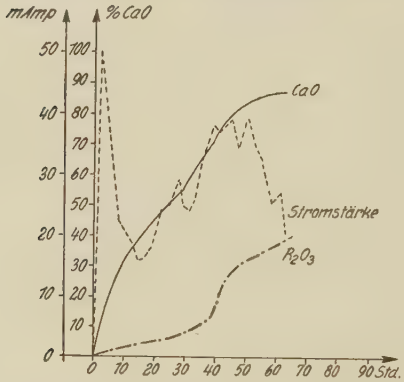

Abb. 75.
Elektrodialyse mit 1 g der Substanz 3. Stromstärke-, Kalk- und Tonerdeabbau

Zeitpunkt an konnte auch eine Titration der Basizität infolge Eintrübung und Färbung der Kathodenflüssigkeit nicht mehr durchgeführt werden. Jedenfalls ist der Einfluß der Einwaagemenge unverkennbar, und eine Verminderung derselben kann gut zu einem beschleunigten Abbau dienen.

Kristallographische Untersuchungen.

Die Hochofenschlacken sind durch die beschriebenen Zersetzungsversuche nunmehr hinreichend charakterisiert, und es wären des weiteren die kristallographischen Verhältnisse zu erörtern.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist die mineralische Zusammensetzung der Schlacken von ihrem chemischen Charakter und ihrer Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig (1, 14). Innerhalb einer mehr oder weniger glasig erstarrten Masse sind Melilithe von feinsten Ansätzen bis zu einer dichten kristallinen Ausbildung zu erkennen (15). Daneben findet man, besonders in magnesiareichem Material, noch Olivine, jedoch in geringer Menge, außerdem Bikalziumsilikat, dessen Umwandlung aus der α- und β-Form in die γ-Form beim Schlackenzerfall eine wesentliche Rolle spielt. Die Stückschlacke zeigt von allen Gefügearten die beste kristalline Ausbildung; dagegen sind die zerrieselten Sorten schon bedeutend unregelmäßiger und schlechter kristallisiert, während die granulierten Schlacken durch die schnelle Abkühlung vollkommen glasig werden.

Diese mehr oder weniger kristalline Ausbildung, bzw. völlig glasige Beschaffenheit der einzelnen Substanzen wurde auch an Hand von Röntgendiagrammen nach Debye-Scherrer fest-

gestellt. Die Pulverdiagramme zeigen (Abbildung 76), daß sowohl die Stückschlacken als auch die zerrieselten weitgehend kristallisiert sind, und zwar vorwiegend grobkristallin. Nur bei Substanz 2 erhält man erheblich schwächere Interferenzen als bei den gleichfalls zerrieselten Schlacken 6 und 12. Dieser schwachen kristallinen Ausbildung entspricht auch ein Zurückbleiben bei der Zersetzung mit Wasser (siehe Tabelle 6, 10 und 13). Da die granulierten Schlacken auf Grund der Röntgenbilder als amorph anzusehen sind und auch in der Zersetzung die niedrigsten Werte liefern — nur Substanz 1 macht hier eine Ausnahme, auf die noch später eingegangen wird —, so läßt sich auf Grund der chemischen und röntgenographischen Untersuchungen feststellen, daß einem höheren Kristallisationsgrad im allgemeinen auch eine größere Angreifbarkeit entspricht.

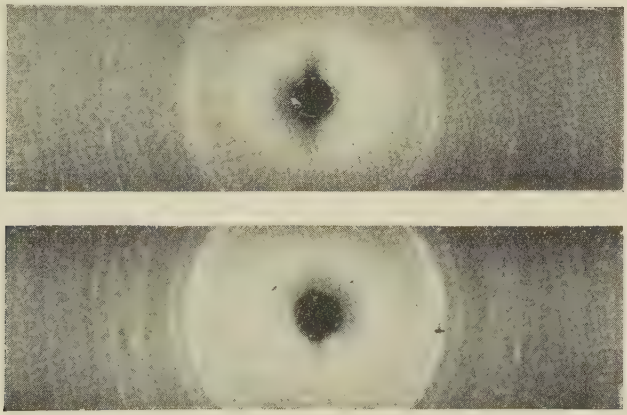

Abb. 76. Pulverdiagramm einer Stückschlacke (Substanz 8) und einer Rieselschlacke (Substanz 12).
(Cu-Strahlung, ohne Filter, Markröhrchen 0,5 mm, Belichtungszeiten 2 und 4 Std. bei 12 mA/37 KV. Kammerdurchmesser d = 58,0 mm).

Weiterhin wurde der Versuch gemacht, die Schlacke an Hand von Röntgenaufnahmen durch Vergleich mit den im Schrifttum angegebenen Mineralien zu identifizieren. Hierbei ergab sich, daß die Pulverdiagramme einiger Substanzen Übereinstimmungen mit den Hauptlinien des Melilith s zeigen. Darüber hinaus findet man jedoch noch Interferenzen, die von anderen Kristallbildungen herrühren, sich jedoch wegen der vielfachen Möglichkeiten nicht identifizieren ließen. Der röntgenographische Vergleich mit Olivin und γ-Bikalziumsilikat blieb negativ.

Bei Behandlung der Frage einer landwirtschaftlichen Verwendbarkeit der Schlacke ist es wichtig zu wissen, in welcher Weise die Zersetzungsprodukte durch die Verwitterung umgeformt werden. Es mußte also unter Nachahmung natürlicher Bedingungen eine Alterung der Substanzen herbeigeführt werden. In An-

lehnung an die von Noll beschriebenen Versuche über Mineralbildung durch hydrothermale Druckbehandlung (16) wurde ein geeignetes Verfahren gefunden, um eine künstliche Alterung der Zersetzungsrückstände der Schlacken hervorzurufen.

Aus der Zahl der verschiedenen Arten von Hochdruckbomben wurde das Modell nach Morey (17) mit Konusdichtung gewählt (Hersteller: Fa. Andreas Hofer, Mülheim a. d. Ruhr). Die Bombe besteht aus V2 A-extra-Stahl, hat einen Nutzinhalt von 6 cm^3 und wird in einem elektrischen Tiegelofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Im Innenraum befindet sich ein Platintiegel, in welchen Substanz und Wasser eingefüllt werden. Im einzelnen wurden die Schlacken 2, 3, 9 und 12, ferner zahlreiche Zersetzungsprodukte derselben der hydrothermalen Druckbehandlung ausgesetzt. Die Versuchszeit betrug jeweils 24 Stunden, die Temperatur 300° und der Füllungsgrad, d. h. das Verhältnis von Substanz + Wasser zum Volumen, durchschnittlich 0,35. Der Druck im Innenraum berechnet sich dann auf etwa 87 Atm. Nach dem Abkühlen wurden die Rückstände getrocknet, und man erhält durch Röntgenaufnahmen derselben sowie Wassergehaltsbestimmungen die Möglichkeit einer Identifizierung und eines Einblickes in die kristallographischen Veränderungen.

Doch nicht allein diese Rückstände, sondern alle Zersetzungsprodukte, von denen der einfachen Behandlung mit Wasser bis zu solchen der Elektrodialyse mit Kohlensäure, waren Gegenstand mannigfacher Untersuchungen.

Die Untersuchung der Rückstände.

Farbveränderungen. Schon an der Farbe läßt sich bei manchen Substanzen der Grad des Zerfalls erkennen. Die ursprünglichen Schlacken selbst sind in gemahlenem Zustand grau gefärbt, haben jedoch eine mehr oder weniger starke Tönung ins bräunliche Gebiet, je nach ihrem Gehalt an Mangan und Eisen. Besonders stark tritt in dieser Beziehung die Substanz 3 mit einem Gehalt von 4,04% MnO hervor. Ihre zahlreichen Zersetzungsrückstände sind daher besonders zur Beobachtung von Farbveränderungen geeignet. Erwartungsgemäß zeigte es sich, daß mit steigendem Kalkabbau, also zunehmender Abspaltung heller Bestandteile, auch eine Vertiefung der Braunfärbung verbunden ist. Selbst eine Differenz von 7% im Zersetzungsgrad war noch deutlich am Farbunterschied zweier Rückstände zu erkennen. Nur bei einem weitgehenden Abbau mit Kohlensäure zeigte sich eine hellere Färbung, da in diesem Falle auch wesentliche Mengen der dunklen Bestandteile (Eisen, Mangan) abgespalten werden. Bei den Hochdruckversuchen nahmen die Substanzen eine teils schwache, teils stärkere Blaufärbung an, welche sich vielleicht auf Bildung von Schwefelverbindungen zurückführen läßt.

Das spezifische Gewicht. Ebenso lassen sich die Veränderungen der Schlacken bei der Bestimmung der spezifischen Gewichte verfolgen. Je nach dem Grad der Zersetzung ist ein Ansteigen der für die Dichte gemessenen Werte zu beobachten, da vornehmlich die spezifisch leichten Bestandteile gelöst werden. Eine Ausnahme machen auch hier die Abbauprodukte der Elektrodialyse mit Kohlensäure, indem sie noch leichter sind als die ursprünglichen Schlacken. Diese starke Gewichtsverminderung

Tabelle 52.

Übersicht über die Zersetzungsrückstände und ihr Gehalt an hygroskopischem Wasser.

Lab.-Nr.	Ausgangssubstanz	Art der Zersetzung	Kalkabbau	Hygroskopisches Wasser				
				gesamt	reversibel		irreversibel	
			%	in % der Trockensubstanz	in % der Trockensubstanz	in % des H_2O	in % der Trockensubstanz	in % des H_2O
14	3	Auslaugung mit reinem Wasser	11,2	0,51	0,37	74	0,14	26
17	3	Auslaugung mit CO_2-ges. Wasser	18,5	1,97	1,12	54	0,85	46
15	3	„ „ „ „	31,3	2,65	1,38	52	1,27	48
16	11	„ „ „ „	9,36	1,04	0,37	36	0,67	64
30	2	Elektrodialyse mit reinem Wasser	68,04	9,16	5,14	56	4,02	44
18	3	„ „ „ „	13,46	1,42	—	—	—	—
35	3	„ „ „ „	17,2	2,42	0,63	26	1,79	74
23	3	„ „ „ „	31,63	3,72	1,48	40	2,24	60
24	3	„ „ „ „	38,99	5,89	2,47	42	3,42	58
26	3	„ „ „ „	56,81	8,02	3,58	45	4,44	55
25	3	„ „ „ „	75,5	18,62	12,34	66	6,28	34
19	3	„ „ „ „	87,33	12,86	—	—	—	—
29	9	„ „ „ „	14,12	1,97	0,64	33	1,33	67
36	12	„ „ „ „	26,9	1,53	0,49	32	1,04	68
28	12	„ „ „ „	79,18	12,44	5,29	43	7,15	57
40	2	Elektrodialyse mit CO_2-ges. Wasser	74,41	12,34	5,49	45	6,85	55
33	3	„ „ „ „	83,70	21,20	11,70	55	9,50	45
31	9	„ „ „ „	63,57	15,64	5,55	35	10,09	65
32	12	„ „ „ „	70,19	6,50	3,70	57	2,80	43
34	2	Hydrothermale Druckbehandlung	—	0,52	0,42	82	0,10	18
37	3	„ „	—	0,93	0,53	57	0,40	43
38	9	„ „	—	0,66	0,61	93	0,05	7
39	12	„ „	—	0,13	0,13	100	0,00	0
22	17	„ „	—	1,86	1,39	75	0,47	25
41	29	„ „	—	0,35	0,32	90	0,03	10
42	30	„ „	—	2,75	2,61	95	0,14	5
43	31	„ „	—	8,62	4,06	47	4,56	53

läßt sich vor allem darauf zurückführen, daß hier auch erhebliche Mengen Eisen und Mangan abgespalten werden. Ferner dürfte auch die bei höheren Abbaustufen eintretende Gelbildung und eine damit verbundene hohe Wasserbindung von Einfluß sein.

Das hygroskopische Wasser. In diesem Zusammenhange ist daher auch die Bestimmung des hygroskopischen Wassers der Rückstände besonders aufschlußreich. Hierbei wurden die Substanzen bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator über 40%iger Schwefelsäure gehalten.

Diese Vorbehandlung entspricht nahezu den Bedingungen einer mittleren Lufttrockenheit. Sodann wurden die Proben, ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz, bei 105° getrocknet und kamen schließlich wieder über 40%ige Schwefelsäure, bis kein Wasser mehr von der Substanz aufgenommen wurde. Dieses sogenannte „reversible" Wasser wurde ebenso wie das gesamthygroskopische Wasser in Prozenten der Trockensubstanz berechnet. Die Differenz zwischen beiden, das „irreversible" Wasser, welches also von dem bei 105° getrockneten Rückstand nicht mehr aufgenommen wird, kann als Maßstab für die Bildung von Gelen und deren Alterung dienen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 52 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die Bestimmungen auch bei den Schlacken selbst ausgeführt (Tabelle 53). Bei den Zersetzungsprodukten jeglicher Art zeigt sich eine deutliche

Tabelle 53.

Hygroskopischer Wassergehalt der Schlacken.

Lab.-Nr.	Hygroskopisches Wasser				
	gesamt	reversibles		irreversibles	
	in % der Trockensubstanz	in % der Trockensubstanz	in % des H_2O	in % der Trockensubstanz	in % des H_2O
1	0,82	0,82	100	0	0
2	1,28	0,54	42	0,74	58
3	0,26	0,09	32	0,17	68
4	0,14	0,14	100	0	0
5	0,34	0,34	100	0	0
6	0,13	0,13	100	0	0
7	0,17	0,13	81	0,04	19
8	0,24	0,17	71	0,07	29
9	0,05	0,03	60	0,02	40
10	0,23	0,10	43	0,13	57
11	0,81	0,17	21	0,64	79
12	0,26	0,14	53	0,12	47
13	0,06	0,05	88	0,01	12

Abhängigkeit des hygroskopischen Wassergehaltes vom Kalkabbau. Für die Rückstände der Elektrodialyse aller Schlacken mit reinem Wasser ist diese Beziehung in Abbildung 77 graphisch dargestellt und zeigt die Form einer schwach gekrümmten Kurve. Die Rückstände der Elektrodialyse mit Kohlensäure zeigen entsprechend ihrem starken Kalkabbau ebenfalls einen hohen Gehalt an hygroskopischem Wasser. Die Substanzen, welche der Hochdruckbehandlung unterworfen wurden, zeigen einen Wassergehalt,

welcher von dem der Ausgangsschlacke, bzw. des Ausgangsrückstandes teilweise erheblich abweicht. Interessant ist, daß die Bombenrückstände Substanz 34 und 39 der zerrieselten Schlacken nur noch deren reversibles Wasser zeigen. Daß bei denselben dennoch eine Veränderung stattfindet, werden spätere Untersuchungen zeigen. Die ermittelten Werte für den Gehalt an

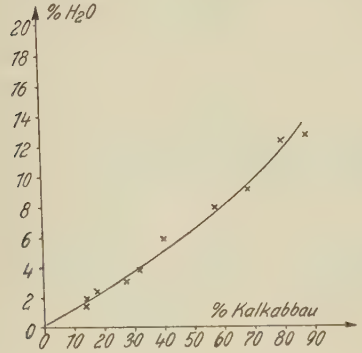

Abb. 77.
Abhängigkeit des hygroskopischen Wassergehaltes vom Kalkabbau bei Rückständen der Elektrodialyse.

irreversiblem hygroskopischem Wasser bieten noch nicht die Möglichkeit einer Auswertung. Immerhin zeigt die Tabelle, daß sich dieselben bei den abgebauten Schlacken etwa zwischen 40 und 60 % halten, während sie bei den Hochdruckversuchen bedeutend weiter auseinandergehen.

Der CO_2-Gehalt. Der mehr oder weniger starke Gehalt an Kalziumkarbonat bei den Substanzen 31, 32, 33 und 40, d. h. den Rückständen der mit Kohlensäure abgebauten Schlacken, wurde bereits erwähnt. Im einzelnen wurde hier der CO_2-Gehalt bestimmt. Er ist aus Tabelle 54 zu ersehen. Durch Berechnung erhält man die Werte für das Kalziumkarbonat, das sich in der Mittelzelle gebildet hat. Die geringen Mengen Magnesiumkarbonat, welche daneben noch auftreten, mußten hierbei allerdings unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 54.

CO_2-Gehalt der Rückstände des elektrodialytischen Abbaus mit Kohlensäure.

Lab.-Nr.	CO_2-Gehalt	Gewicht des Rückstandes g	Gesamtmenge an CO_2 im Rückstand g	$CaCO_3$ im Rückstand g	Berechnet als abgebauter Kalk der ursprünglichen Schlacken	
					in Milliäquivalenten	in % des Gesamtkalkes
31	7,75	4,2	0,326	0,742	14,80	19,76
32	10,40	4,0	0,416	0,946	18,90	24,08
33	3,38	2,2	0,074	0,168	3,35	4,26
40	9,82	4,0	0,393	0,894	17,83	22,32

Der Glühverlust und das chemisch gebundene Wasser. Auch der Glühverlust wurde bei einer Reihe von zersetzten Schlacken bestimmt. Das chemisch gebundene Wasser, welches sich aus der Differenz von Glühverlust einer-

seits und hygroskopischem Wasser und eventuell vorhandener Kohlensäure andererseits ergibt, bildet sich auch in Abhängigkeit vom Kalkabbau, wie Abbildung 78 zeigt. Die einzelnen Werte

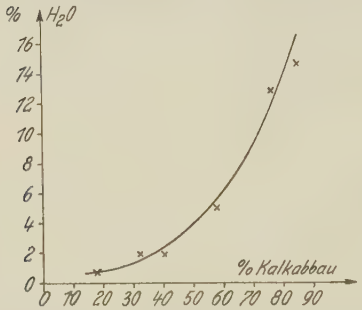

Abb. 78.
Abhängigkeit des Gehaltes an chemisch gebundenem Wasser vom Kalkabbau bei Elektrodialysen-Rückständen der Substanz 3.

sind in Tabelle 55 zusammengestellt. Es haben also auch die beiden Rückstände der Druckversuche einen ansehnlichen Prozentsatz chemisch gebundenen Wassers, welcher stets als Beweis einer Umbildung der Substanz dienen kann.

Tabelle 55.
Glühverlust und chemisch gebundenes Wasser einiger Rückstände.

Lab.-Nr.	Kalkabbau	Glühverlust	Chem. geb. Wasser
	%	in % der Trockensubstanz	
35	17,2	3,09	0,67
23	31,63	5,59	1,87
24	38,99	7,82	1,93
26	56,81	13,06	5,04
25	75,5	31,43	12,81
33	83,70	39,26	14,68
30	68,04	22,22	13,06
40	74,41	38,47	16,31
34	—	2,72	2,20
38	—	7,17	6,51

Die Zersetzung eines Rückstandes. Die im Anfang der Arbeit beschriebene Zersetzung mit kohlensäurefreiem Wasser durch Ausschütteln wurde in einem Falle auf den Rückstand einer ausgelaugten Schlacke (Substanz 14) angewandt. Wie zu erwarten ist, liegen die Zersetzungswerte sehr niedrig (Tabelle 56). Jedoch ist die logarithmische Funktion vorhanden, und die Zersetzungsintensität entspricht etwa derjenigen der ursprünglichen Schlacke (Abbildung 79).

Die Löslichkeit von SiO_2 und Al_2O_3 in Kalilauge. Schließlich findet man bei der Untersuchung der Rückstände eine deutliche Beziehung zwischen der Löslichkeit von Kieselsäure und Tonerde einerseits und dem Zersetzungsgrad andererseits.

Als Bestimmungsmethode wurde diejenige gewählt, bei welcher 1 g Substanz in 200 ccm 1%iger Kalilauge 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht wird. Die Flüssigkeit wird dann sofort durch eine heizbare Dampf-

filternutsche (100°) filtriert, und es wird mehrmals mit kochendem Wasser nachgewaschen. Im Filtrat werden dann Kieselsäure und Aluminium nach dem üblichen Analysengang bestimmt.

Diese Methode ist natürlich völlig konventionell, doch soll sie ja lediglich zur Unterscheidung der Substanzen in ihrer relativen Löslichkeit in bezug auf Kieselsäure und Tonerde dienen. Letztere gibt einen Maßstab für die Bildung von kolloiden Abbauprodukten, z. B. SiO_2-Gel und Al_2O_3-Gel. Andere Arten der Zersetzung mit Kalilauge schienen weniger geeignet zu sein. So lieferten bei Zimmertemperatur angestellte Schüttelversuche mit

Tabelle 56. (Substanz 14.)

Std.	CaO		Basizität
	Milli-äquiv.	% des Ges-CaO	Milli-äquiv.
1	0,29	2,2	0,18
2	0,33	2,5	0,21
4	0,36	2,7	0,24

$tg\alpha = n = 0{,}15$

$Z = 0{,}29 \cdot t^{0{,}15}$

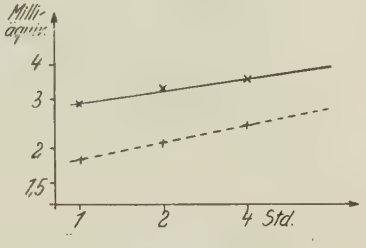

Abb. 79.
Zersetzung eines Rückstandes mit reinem Wasser. Zeichnung in logarithmischem Maßstabe.

1%iger Kalilauge zu wenig meßbare Mengen gelöster Kieselsäure und Tonerde. Beim Schütteln mit 5%iger Kalilauge, ebenfalls bei Zimmertemperatur, entstehen beim späteren Eindampfen mit Salzsäure große Mengen Kaliumchlorid, welche leicht über den Rand der Platinschale klettern und dadurch Gewichtsverluste verursachen. Außerdem bildet sich über der gesättigten Lösung bald eine Haut von ausgeschiedenem Salz, wodurch das weitere Eindampfen sehr erschwert wird.

In Tabelle 57 sind die Ergebnisse dieser Bestimmungen zusammengefaßt. Die Löslichkeit in Kalilauge wurde bei einigen Schlacken, ferner bei Rückständen der Elektrodialyse und der hydrothermalen Druckbehandlung untersucht. Bei den elektrodialytisch abgebauten Schlacken ist dem hohen Kalkabbau entsprechend eine hohe Löslichkeit von Kieselsäure und Tonerde erkennbar, welche auch nach der Behandlung in der Hochdruckbombe ziemlich erhalten bleibt (Substanz 41 und 43). Bemerkenswert ist hierbei das auffallend niedrige Verhältnis löslicher $SiO_2 : Al_2O_3$. Durch die hydrothermale Druckbehandlung der Schlacke wird, wie Substanz 38 und 39 zeigen, ebenfalls eine ansehnliche Steigerung der Löslichkeit erreicht.

Röntgenographische Untersuchungen.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse entstand die Frage, ob bei der Schlackenzersetzung neben den Verschiebungen in der chemischen Zusammensetzung auch kristallographische Veränderungen eintreten. Bei der Elektrodialyse war in der Mittelkammer

Tabelle 57.

Löslichkeit von SiO_2 und Al_2O_3 einiger Schlacken und Rückstände.

Laboratoriums-Nr.	Gehalt an SiO_2 %	Gehalt an Al_2O_3 %	Mol.-Verhältnis $SiO_2:Al_2O_3$	Ausgangssubstanz	Art der Zersetzung	Kalkabbau %	Lösliches SiO_2 mg je g Substanz	Lösliches SiO_2 in % des Ges.-SiO_2	Lösliches Al_2O_3 mg je g Substanz	Lösliches Al_2O_3 in % des Ges.-Al_2O_3	Mol.-Verhältnis löslich. $SiO_2:Al_2O_3$
2	31,5	10,5	5,1	—	—	—	17,6	5,4	9,1	8,1	3,3
3	33,0	11,2	5,0	—	—	—	19,3	5,8	6,1	5,5	5,4
9	30,6	13,5	3,8	—	—	—	24,5	8,1	8,7	6,4	4,8
12	33,0	13,5	4,1	—	—	—	16,8	5,1	4,9	3,6	5,8
36	37,1	16,1	3,9	12	Elektrodialyse mit reinem Wasser	26,9	54,2	14,6	10,0	6,2	9,2
28	37,7	18,0	3,6	12	„	79,18	180,7	47,9	39,3	21,8	7,8
32	33,2	14,8	3,8	12	Elektrodialyse mit CO_2-ges. Wasser	70,19	164,2	49,4	32,8	22,2	8,5
39	33,1	13,5	4,1	12	Hydrothermale Druckbehandlung	—	42,0	12,7	7,8	5,8	9,1
29	33,0	14,7	3,8	9	Elektrodialyse mit reinem Wasser	14,12	39,3	11,9	26,1	17,8	2,6
31	29,5	14,0	3,6	9	Elektrodialyse mit CO_2-ges. Wasser	63,57	77,6	26,3	62,2	44,4	2,1
38	28,8	12,7	3,8	9	Hydrothermale Druckbehandlung	—	39,8	13,8	7,0	5,5	9,6
41	33,0	14,7	3,8	29	„	—	34,2	10,3	24,2	16,5	2,4
43	25,5	12,1	3,6	31	„	—	61,4	24,1	48,4	40,0	2,2

bereits eine mehr oder weniger starke Bildung von Kolloiden erkennbar, die durch die Wassergehaltsbestimmungen und Löslichkeitsversuche der entsprechenden Rückstände bestätigt wurde. Vergleicht man nun Ausgangssubstanz und Zersetzungsrückstand im Röntgenbilde (Abbildung 80), so findet man eine völlige Übereinstimmung der Interferenzen, jedoch deutet die geringere Linienschärfe bei der zersetzten Substanz darauf hin, daß hier bedeutend feinere Kristalle vorliegen, ein Zeichen dafür, daß der Abbau an jedem einzelnen Schlackenteilchen vor sich geht und die Substanz mit der Zeit immer feinkristalliner wird. Eine leichte Schleierbildung auf dem zweiten Diagramm macht ferner einen Gehalt des Rückstandes an amorpher Substanz wahrscheinlich. Bei den Zersetzungen mit Kohlensäure hatten sich, wie bereits erwähnt wurde, erhebliche Mengen Kalziumkarbonat gebildet, das im Röntgendiagramm der Rückstände deutlich identifiziert werden konnte. Weiterhin galt es festzustellen, ob die hydrothermale Druckbehandlung die kristallographischen Eigenschaften der Substanzen verändert. Diese Untersuchung fiel nur bei der Substanz 38, dem Rückstand der mit Hochdruck behandelten glasigen Schlacke 9, positiv aus. Im Gegensatz zu dem völlig amorphen Ausgangsmaterial konnten hier deutliche Linien fein ausgebildeter Kristalle wahrgenommen werden, die sich jedoch, insbesondere durch den Vergleich mit Tonmineralien, noch nicht

identifizieren ließen (Abbildung 81). Die hydrothermale Druckbehandlung der entsprechenden Zersetzungsprodukte (Substanz 29 und 31) ergab dagegen keinerlei derartige Veränderungen. Bei den Schlacken und Rückständen mit kristalliner Ausbildung läßt sich eine Mineralneubildung durch Röntgenaufnahmen schwer feststellen, da die neu auftretenden schwachen Linien von den viel stärkeren der Schlackenmineralien verdeckt werden. Eine Entscheidung in dieser Frage muß daher noch vorbehalten bleiben.

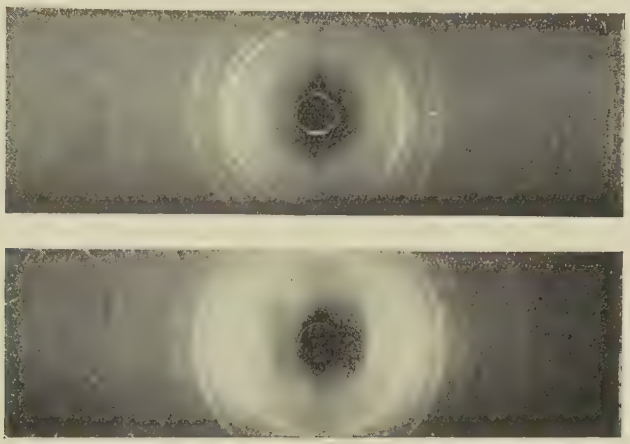

Abb. 80. Gedrehte Pulverdiagramme einer Schlacke vor und nach dem Abbau durch Elektrodialyse (Substanz 3 und 19).
(Cu-Strahlung, ohne Filter, Markröhrchen 0,5 mm, Belichtungszeit 2 Std. bei 14 mA/37 KV. Kammerdurchmesser d = 57,3 mm).

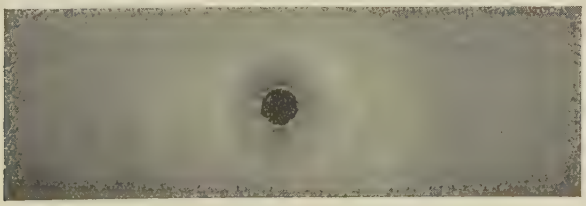

Abb. 81. Pulverdiagramm einer ursprünglich amorphen Schlacke nach hydrothermaler Druckbehandlung (Substanz 38).
(Cu-Strahlung, ohne Filter, Markröhrchen 0,5 mm, Belichtungszeit 2 Std. bei 12 mA/37 KV. Kammerdurchmesser d = 58,0 mm).

Allgemeine Auswertungen.

Will man die Ergebnisse der einzelnen Versuche zum Zwecke einer allgemeinen Auswertung zusammenfassen, so interessieren vor allem die absoluten Zahlenwerte, welche die Zersetzung bei den einzelnen Schlackenbestandteilen erreicht. Die Löslichkeit des Kalkes, welche stets in erster Linie beobachtet wurde, ist im einzelnen aus den jeweiligen Versuchstabellen zu ersehen. Immerhin seien hier noch einmal die gefundenen Höchstwerte,

d. h. die Ergebnisse der weitestgehenden Zersetzungen, für die einzelnen Bestandteile der verschiedenen Schlacken genannt.

Bei den Zersetzungen, welche unter Gleichgewichtsbedingungen stattfanden, findet man stets bei denjenigen die höchsten Zahlenwerte, welche unter dem Einfluß der Kohlensäure vorgenommen wurden (Tabelle 58). Beim Abbau durch Elektrodialyse, welcher bei der Analyse auch nennenswerte Beträge anderer Schlackenteile liefert, konnten unter verschiedenen Bedingungen die höchsten Grade der Zersetzung erreicht werden (Tabelle 59).

Tabelle 58. Höchstwerte der Schlackenzersetzung unter Gleichgewichtsbedingungen (in %). Versuchszeit 8 Stunden.

Substanz	Art der Zersetzung	Kalkabbau in %
1	mit Kohlensäure	35,96
2	„ „	47,62
3	„ „	41,94
4	„ „	40,30
5	„ „	42,14
6	„ „	51,58
7	„ „	34,80
8	„ „	46,76
9	„ „	31,30
10	„ „	9,09
11	„ „	15,55
12	„ „	66,59
13	„ „	14,96

Tabelle 59.

Höchstwerte der Schlackenzersetzung beim Abbau durch Elektrodialyse.

Substanz	Art der Zersetzung	Versuchszeit (Std.)	Einwaage g	Abbau %
	Kalzium			
2	mit Kohlensäure	168	5	74,41
3	„ „	479	5	83,70
3	mit reinem Wasser	63	1	87,33
9	mit Kohlensäure	168	5	63,57
12	mit reinem Wasser	189 33′	5	79,18
	Magnesium			
2	mit Kohlensäure	168	5	1,71
3	„ „	479	5	44,80
9	„ „	168	5	6,79
12	„ „	76	5	5,72
	Sesquioxyde			
2	mit Kohlensäure	168	5	1,21
3	„ „	479	5	3,77
3	mit reinem Wasser	63	1	38,77
9	mit Kohlensäure	168	5	3,32
12	„ „	76	5	0,64
	Kieselsäure			
2	mit reinem Wasser	266 40′	5	16,06
3	mit Kohlensäure	479	5	29,42
9	„ „	168	5	11,13
12	mit reinem Wasser	189 33′	5	14,34

Nicht bei allen Substanzen ist der Einfluß der Kohlensäure auf die Zersetzung derselbe. Am besten läßt er sich vor Augen führen, wenn man das Verhältnis der bei Kohlensäurebehandlung erhaltenen Werte zu denen, welche unter denselben Bedingungen mit reinem Wasser erzielt werden, — sei es bei Schüttel- und Ausrührversuchen, sei es bei der Elektrodialyse —, berechnet. Diese Verhältniszahlen gehen, wie aus Tabelle 60 ersichtlich ist, bei den einzelnen Schlacken weit auseinander. Besonders tritt hierbei die granulierte Schlacke 9 hervor, indem sie außerordentliche Unterschiede zwischen der Kohlensäurezersetzung und der Behandlung mit reinem Wasser aufweist. Es liegt im Wesen der Versuchsbedingungen, wenn die Verhältniszahlen bei den Ausrührversuchen weit höher liegen als bei der Elektrodialyse. Denn bei der letzteren werden durch die langen Versuchszeiten und die Ausschaltung des chemischen Gleichgewichts auch mit reinem Wasser erhebliche Mengen abgespalten. Würde man hier das Verhältnis auf Grund der Ergebnisse aus den ersten Fraktionen berechnen, so dürfte man ebenfalls erheblich höhere Zahlenwerte erhalten. In diesem Zusammenhange sei noch auf die betreffenden Werte für den Kieselsäureabbau bei der Elektrodialyse der Rieselschlacken 2 und 12 hingewiesen. Bemerkenswert ist, daß bei diesen die Verhältniszahl kleiner als 1 ist, d. h. es werden bei der Elektrodialyse mit Kohlensäure geringere Mengen Kieselsäure abgebaut als bei derjenigen mit reinem Wasser. Für das Magnesium, welches, wie die Versuche zeigen, nur durch Kohlensäure in nennenswerten Mengen abgebaut wird, würden sich natürlich bei diesen Verhältniszahlen die höchsten Werte ergeben, die sich jedoch wegen der völligen Unlöslichkeit in reinem Wasser schwer errechnen lassen und daher in Tabelle 60 nicht im einzelnen genannt sind.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse macht es weiterhin notwendig, die Faktoren zu erkennen und herauszustellen,

Tabelle 60. Verhältnis der Zersetzungswerte von Versuchen mit CO_2 zu denen der Behandlung mit reinem Wasser.

Bei Ausrühr- und Schüttelversuchen für Kalzium

Substanz	Verhältnis	Substanz	Verhältnis	Substanz	Verhältnis
1	5,3	5	3,8	9	14,0
2	5,4	6	3,1	10	1,8
3	4,7	7	3,8	11	1,8
4	4,4	8	4,6	12	4,0
				13	2,0

bei der Elektrodialyse

Substanz	CaO	R_2O_3	SiO_2
	Verhältnis		
2	1,2	2,4	0,83
3	1,4	1,4	2,5
9	5,8	22,1	2,2
12	1,0	1,6	0,68

welche eine fördernde oder hemmende Einwirkung auf den Abbau der Schlacken besitzen. Als zersetzungsfördernde Faktoren sind vor allem Zeit und Temperatur zu nennen. Wie ferner die Versuche mit Kohlensäure zeigen, hat bereits eine schwach saure Reaktion des Wassers einen günstigen Einfluß auf die Zersetzung, welche mit sinkendem p_H-Wert weiter zunimmt. Mitbestimmend ist außerdem die Mahlfeinheit der Substanz, und ein hohes Verhältnis von Wasser zu Schlacke fördert die Zersetzung erheblich. Eine Beziehung zur chemischen Zusammensetzung konnte insofern gefunden werden, als überaus kalkreiche Schlacken, wie z. B. Substanz 6, auch besonders hohen Kalkabbau zeigen. Ein zersetzungsfördernder Einfluß hohen Eisen- und Mangangehaltes, wie ihn Hartmann und Lange (18) angeben, konnte wohl in einzelnen Fällen, jedoch nicht generell festgestellt werden. Dagegen haben die Versuche die von denselben Autoren genannte zersetzungshemmende Einwirkung eines hohen Tonerde- und Magnesiumgehaltes im großen ganzen bestätigt. Wie durch Röntgendiagramme festgestellt wurde, entspricht einem höheren Kristallisationsgrad auch eine stärkere Zersetzung. Über den Einfluß der Gefügeart läßt sich nur so viel sagen, daß die zerrieselten Schlacken im allgemeinen die höchsten Zersetzungswerte aufweisen, während die granulierten am wenigsten angreifbar sind. Unter den letzteren macht lediglich Substanz 1 eine Ausnahme, deren verhältnismäßig starke Zersetzung gegenüber Substanz 9 und 10 sich vielleicht auf den hohen Gehalt an Kalk und die sehr niedrigen Tonerde- und Magnesiumgehalte zurückführen läßt. Eine Beziehung des Kieselsäure-Tonerdeverhältnisses zur Angreifbarkeit der Schlacken konnte nicht festgestellt werden. Dagegen scheint der Einfluß des Luftsauerstoffes auf die Zersetzung, wie er sich schon in der Oxydation des Schlackenschwefels zu Sulfat äußert, nicht unerheblich zu sein. Über diese Frage müssen jedoch noch eingehendere Versuche folgen, um bestimmte Angaben machen zu können.

Schlußbetrachtung.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen wurden in den letzten Abschnitten in verschiedener Hinsicht ausgewertet, und es hat sich gezeigt, welche Faktoren im wesentlichen auf die Zersetzung der Schlacken fördernd, bzw. hemmend einwirken. Diese experimentell gewonnenen Erkenntnisse wären nunmehr auf die praktischen Fragen anzuwenden, welche im Anfang der Arbeit gestellt waren.

Der Abbau, welcher im Absolutwert und in der Intensität im einzelnen recht verschieden ist, vollzieht sich an der Oberfläche jedes einzelnen Schlackenteilchens, so daß die ursprünglich grobkristalline Substanz mit der Zeit ein feinkristallines Gefüge annimmt. Diese Umwandlung wird im Röntgenbild besonders deutlich. Es ist anzunehmen, daß im Laufe der Zersetzung um diese Teilchen herum Kolloidhüllen entstehen,

die sich aus den frei gewordenen Mengen an Kieselsäure und Aluminium zusammensetzen. Da die Schlacken auf diese Weise mit zunehmender Kolloidbildung allmählich der Einwirkung des Wassers entzogen werden, nimmt ihre Angreifbarkeit mehr und mehr ab, wie es in den zahlreichen Kurven für die Kalklöslichkeit zum Ausdruck kommt. Es stellen sich scheinbare Gleichgewichte ein, indem nach längerer Zersetzungsdauer der Zuwachs an gelöstem Kalk nur noch verschwindend klein ist.

Bei der Verwendung als Düngemittel werden die Schlacken, wenn man von den granulierten absieht, ausreichende Mengen gelösten Kalkes liefern, um eine Neutralisation saurer Böden zu bewirken. Darüber hinaus wird durch die Kalkabspaltung eine Auflockerung der schweren Böden erreicht, während durch die Kolloidbildung eine physikalische Verbesserung der leichten Böden eintreten wird, abgesehen von der günstigen Einwirkung der kolloiden Kieselsäure auf Pflanzenwuchs und Bakterienleben.

Die Kohlensäure wird auf die Umsetzungen im Boden von erheblichem Einfluß sein, obwohl sie längst nicht in den Konzentrationen vorhanden ist, wie sie bei den Laboratoriumsversuchen angewandt wurde. Daher ist außer der Abspaltung von Kalk, Kieselsäure und Aluminium stets ein wenn auch geringer Abbau von Magnesium, Eisen und Mangan zu erwarten. Ferner dürfte die bei der Elektrodialyse mit Kohlensäure eingetretene Bildung kohlensauren Kalkes auch unter natürlichen Verhältnissen stattfinden, insbesondere in trockneren Lagen. Die Schlackenwirkung würde hier mehr oder minder in die Wirkung des kohlensauren Kalkes übergehen, was vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus besonders zu beachten ist.

In kristallographischer Hinsicht entsteht die Frage, ob eine Verwitterung, d. h. vor allem eine Rekristallisation der entstandenen Gele eintritt. Auf Grund der Hochdruckversuche und Röntgendiagramme konnten bei Schlackenrückständen keine derartigen Veränderungen beobachtet werden. Während eine amorphe Schlacke bei hydrothermaler Druckbehandlung deutliche Kristallbildung zeigte, scheint diese bei den zersetzten Substanzen infolge der Entfernung vorwiegend basischer Bestandteile nicht stattzufinden. Die in den unzersetzten Kristallkernen noch gebundenen Basen stehen also offenbar den Kolloidhüllen für eine Mineralneubildung nicht zur Verfügung.

Es konnte nicht der Sinn dieser Arbeit sein, über das große Fragengebiet der Schlackenzersetzung bereits ein umfassendes und abschließendes Resultat zu bringen. Für die nächste Zeit sind daher auch weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete vorgesehen.

Zusammenfassung.

In zahlreichen Versuchsreihen wurden Schlackenproben verschiedener deutscher Eisenhüttenwerke in ihrer Zersetzung mit Wasser untersucht. Unter Gleichgewichtsbedingungen ergab sich

in kohlensäurefreiem Wasser eine Kalklöslichkeit bis zu 16% bei zerrieselten Schlacken, bei Stückschlacken bis zu 11%, bei granulierten bis zu 6%. Die Behandlung mit Kohlensäure erhöhte diese Werte durchschnittlich auf das Vierfache, bei Rieselschlacken bis zu 66%; hierbei wurden vor allem auch erhebliche Mengen gelösten Magnesiums gefunden. Die zeitliche Zersetzung verläuft, an der Kalklöslichkeit gemessen, annähernd logarithmisch. Im übrigen wurde ein wesentlicher Einfluß der Temperatur, der Korngröße und des gewählten Verhältnisses Schlacke zu Wasser beobachtet. Beim Abbau durch Elektrodialyse konnte eine wesentlich stärkere Zersetzung erreicht werden, welche sich besonders auch bei der Abspaltung von Kieselsäure, Aluminium, Eisen und Mangan fesstellen ließ. Durch die Untersuchung der ausgelaugten Rückstände auf Wassergehalt und Löslichkeit in Kalilauge wurde eine schon bei der Elektrodialyse selbst wahrgenommene Kolloidbildung bestätigt. Eine Rekristallisation dieser Gele fand unter hydrothermaler Druckbehandlung nicht statt, lediglich eine glasige Schlacke zeigte hierbei Kristallbildung, die in der Wasserbindung, Kalilaugelöslichkeit und im Röntgendiagramm zum Ausdruck kommen.

Die Arbeit wurde durch Unterstützung seitens des Vereins deutscher Eisenhüttenleute ermöglicht, dem ich an dieser Stelle besonders danke. Die Durchführung der Versuche erfolgte im Institut für Bodenkunde der Universität Berlin. Die Röntgenuntersuchungen wurden vom Verfasser im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie, zum Teil auch im Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg ausgeführt. Prof. Dr. Kuron möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das stets entgegengebrachte Interesse und die immer hilfsbereite Unterstützung, ferner Prof. Dr. Thießen und Prof. Dr. Schmidt für die freundliche Überlassung eines Arbeitsplatzes meinen ergebensten Dank aussprechen.

Schrifttum.

1. Guttmann, A.: Die Verwendung der Hochofenschlacke. Verl. Stahleisen, Düsseldorf 1934.
2. Ames, J. W.: Blast furnace slag as a source of bases for acid soil. Ohio Agr. Exp. Stat. Monthly Bull., **1**, 1916, 359—362.
3a. Schollenberger, C.: Lime requirement and reaction of lime materials with soil. Soil Sci., Baltimore, **11**, 1921, 261—276.
3b. Derselbe: Silica and silicates in relation to plant growth and composition. Ebenda, **14**, 1922, 347—362.
4. White, J. W.: The agricultural value of specially prepared blast furnace slag. Pennsylv. Agr. Exp. Stat. Bull., **220**, 1928.
5. Crane, F. H.: A comparison of some effects of blast furnace slag and of limestone on and acid soil. J. amer. Soc. Agr., Geneva N. Y., **22**, 1930, 968—973.
6a. Kappen, H.: Der Sättigungszustand des Bodens und seine Bestimmung. Fortschr. Landw., Berlin, **3**, 1928, 1009—1014.
6b. Derselbe: Über die Bestimmung des Sättigungszustandes des Bodens nach neueren Methoden. Erg. Agr. Chem., Berlin, **1**, 1929, 205—220.
6c. Derselbe: Die landwirtschaftliche Verwendbarkeit der Eisen-Hochofenschlacke. Arch. Eisenhüttenwesen, Düsseldorf, **5**, 1931—32, H. 9,441—448.
6d. Derselbe: Die landwirtschaftliche Verwendbarkeit der Hochofenschlacke. Arch. Pflanzenbau, Berlin, **10**, 1934, 87—128.

6e. Derselbe: Ergebnisse von Felddüngungsversuchen mit Hochofenschlacke. Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde, Berlin, B, **13**, 1934, 22–36.
6f. Derselbe: Die Düngewirkung der Hochofenschlacke. Ber. Tagung Forschungsdienst., Würzburg, J. Neumann, Neudamm u. Berlin, Sept. 1935, 123–134 = Forschungsdienst, Sonderh. 1/2.
6g. Derselbe u. Solberg: Weitere Versuche mit Hochofenschlacke. Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde, Berlin, A, **38**, 1935, 355—361.
7. Hudig, J.: Kalktoestand-onderzoekingen. Mededeel. Landbouwhoogesch. Wageningen, Wageningen, deel **37**, 1933, verh. 3.
8. La Rotonda, C.: Beiträge zur Kenntnis der landwirtschaftlichen Verwendung von Hochofenschlacke. Landw. Jb., Berlin, **76**, 1932, 587—625.
9. von Strünck, G.: Über die biologische Wirksamkeit der Hochofenschlacke. Ebenda, **79**, 1934, 241—256.
10. Wagner, A.: Über den Einfluß der Hochofenschlacke auf die physikalischen Eigenschaften der Böden. Buchdruckerei Mayr, Würzburg 1936.
11. Löddesöl, A.: A new modification of the three-compartment electrodialysis apparatus. J. amer. Soc. Agr. Geneva N. Y., **24**, 1932, 74–81.
12. Bradfield, R.: Zur Theorie der Elektrodialyse. Naturwissenschaften, Berlin, **16**, 1928, 404—408.
13. Odén, S., u. T. Wijkström: Elektrodialysen, dess metodik och tillämpning på jordartsundersökningar. Meddel. **392**, Zentralanst. fürsöksv. jordbruksomr., Stockholm 1931.
14. Fleißner, H.: Eisenhochofenschlacken, ihre Eigenschaften und Verwendung. W. Knapp, Halle 1911.
15. Hollmann, E.: Zum Kleingefüge kalkreicher Schlacken und deren Zerfall. Stahl u. Eisen, Düsseldorf, **39**, 1919, 57–62 u. 91–95.
16. Noll, W.: Mineralbildung im System Al_2O_3-SiO_2-H_2O. N. Jb. Miner., Stuttgart, Abt. A, B. B. **70**, 1936, 65—115.
17. Eitel, M.: Die experimentellen Hilfsmittel der Mineralsynthese unter hohen Drucken. Fortschr. Miner., Petr., Krist., Jena, **10**, 1925, 157—186.
18. Hartmann, F., u. A. Lange: Über den Zerfall der Hochofenschlacke. Arch. Eisenhüttenwesen, Düsseldorf, **3**, 1930, 615—626.
19. Guttmann, A.: Über die Prüfung der Raumbeständigkeit von Hochofenstückschlacken im ultravioletten Licht und die Ursache des Schlackenzerfalls. Stahl u. Eisen, Düsseldorf, **46**, 1926, 1423—1428.
20. Derselbe: Die Ursachen des Zerfalls von Hochofenstückschlacke und ihre Beständigkeitsprüfung. Ebenda, **47**, 1927, 1047—1048.
21. Endell, K.: Über den Zerfall von Hochofenstückschlacke. Ebenda, **40**, 1920, 213—222, u. 255—262.
22. Grün, R.: Einfluß des Mangangehaltes auf die hydraulischen Eigenschaften von Hochofenschlacken. Ebenda, **44**, 1924, 1405—1409.
23. Derselbe u. F. Keil: Einfluß des Tonerdegehaltes auf die hydraulischen Eigenschaften der Hochofenschlacke. Ber. Fachaussch. Ver. deutsch. Eisenhüttenleute, Düsseldorf, 5. Sitz., 14 Jan. 1926.
24. Weise, C.: Eignung von Hochofenschlacke als Düngemittel. Arch. Eisenhüttenwesen, Düsseldorf, **2**, 1928, 283—286.
25. Mc Intire, W. H., L. J. Hardin and F. D. Oldham: Calcium silicate slags, Ind. Eng. Chem., Ithaka USA., **28**, 1936, 48—57.
26. Mattson, S.: Electrodialysis of the colloidal soil material and the exchangeable bases. J. Agr. Res., Washington, **33**, 1926, 553—567.
27. Bradfield, R.: The use of electrodialysis in physico-chemical investigations of soils. Proc. and papers first International Cong. Soil Sci. Comn., Washington, **2**, 1928, 264—278.
28. Derselbe: The rhôle of the membranes in electrodialysis. J. phys. chem., USA., **33**, 1929, 1724—1732.
29. Löddesöl, A.: Factors effecting the amount of electrodialysable ions liberated from some soils. Soil Sci., Baltimore, **23**, 1932, 187—210. [286]

Lebenslauf.

Als Sohn des königlich preußischen Bezirksgeologen Dr. Ernst Naumann wurde ich, Günther Naumann, am 5. Januar 1913 zu Berlin-Wilmersdorf geboren. Nach einer dreijährigen Vorschulzeit besuchte ich das Fichte-Gymnasium in Berlin-Wilmersdorf, wo ich Ostern 1931 die Reifeprüfung ablegte.

Anschließend widmete ich mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Berlin und Kiel und bestand im Dezember 1936 das II. Chemische Verbandsexamen. Vom 1. Januar bis 31. März 1937 war ich außerplanmäßiger Assistent am Institut für Bodenkunde der Universität Berlin. Seitdem war ich mit den Arbeiten zu vorliegender Dissertation beschäftigt.

Seit Juli 1933 bin ich Mitglied der Schutzstaffel der NSDAP. Vom November 1935 bis September 1936 diente ich als Freiwilliger bei der Luftwaffe.